
MBL/WHOI
0 0301 0004167 9

Handwörterbuch
der Naturwissenschaften.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften.

Fünfter Band.



Handwörterbuch
der
Naturwissenschaften

Herausgegeben von

Prof. Dr. E. Korschelt-Marburg (Zoologie)
Prof. Dr. G. Linck-Jena (Mineralogie und Geologie)
Prof. Dr. F. Oltmanns-Freiburg (Botanik)
Prof. Dr. K. Schaum-Leipzig (Chemie)
Prof. Dr. H. Th. Simon-Göttingen (Physik)
Prof. Dr. M. Verworn-Bonn (Physiologie)
Dr. E. Teichmann-Frankfurt a. M. (Hauptredaktion)

Fünfter Band

Gewürze — Kützing

Mit 754 Abbildungen



JENA
Verlag von Gustav Fischer
1914



Inhaltsübersicht.

Nur die selbständigen Aufsätze sind hier aufgeführt. Eine Reihe von Verweisungen findet sich innerhalb des Textes und ein Sachregister am Schluß des 10. Bandes gibt nähere Auskunft.

G.

(Fortsetzung.)

H.

I.

K.

G.

(Fortsetzung.)

Gewürze.

1. Definition. 2. Vorkommen, morphologische Abstammung, Untersuchung. 3. Gewürzpflanzen, nach ihrer systematischen Stellung angeordnet, und die von ihnen gelieferten Gewürze: I. Araceae. II. Iridaceae. III. Zingiberaceae. IV. Orchidaceae. V. Piperaceae. VI. Magnoliaceae. VII. Myristicaceae. VIII. Anonaceae. IX. Lauraceae. X. Cruciferae. XI. Winteranaceae (Canellaceae). XII. Capparidaceae. XIII. Myrtaceae. XIV. Umbelliferae. XV. Labiatae. XVI. Solanaceae.

1. Definition. Als Gewürze im allgemeinen kann man diejenigen Zusatzmittel zu unserer Nahrung oder Nebenbestandteile derselben bezeichnen, die den Speisen Wohlgeschmack verleihen, den Appetit reizen und die Verdauung durch Erregung des Verdauungstraktes fördern, die also geradezu unentbehrliche „Gehilfen der Nahrungsmittel" sind, wie im Artikel „Genußmittel" ausgeführt wird. Diese Definition erweitert die Grenzen des Begriffes „Gewürze" und verallgemeinert denselben so sehr, daß darunter auch geruchlose oder schwach riechende Stoffe gestellt werden müssen, die im Verkehr nicht zu den Gewürzen gerechnet werden, wie Essig, Zitronensäure, die Bitterstoffe des Bieres, die beim Kochen, Braten und Backen der Speisen entstehenden Geruchs- und Geschmacksstoffe, auch der „Hautgout" des im Beginn der Fäulnis sich befindlichen Wildes u. a. Salz und Zucker zu den Gewürzen zu rechnen, ist Ansichtssache; beide erteilen den Speisen den erwünschten Geschmack, ohne den diese gar nicht oder nur mit Widerwillen genossen werden können, sind also echte Gewürze; aber das Salz ist an und für sich ein für die Erhaltung des Körpers gänzlich unentbehrlicher Stoff, somit auch ein Nahrungsmittel; der Zucker, freilich nicht unentbehrlich, ist der wichtigste Fettbildner; man kann also sagen, daß Salz und Zucker Nahrungsmittel sind, die zugleich die Funktion von Gewürzen innehaben.

Im landläufigen Sinne sind die Grenzen des Begriffes viel enger gezogen. Da versteht man unter Gewürzen Pflanzen und Pflanzenteile, denen ätherische Oele nebst harzartigen Stoffen oder spezifische chemische Individuen (Piperin, Senföl) den Gewürzcharakter verleihen. Aber auch diese Fassung bedarf noch einer Einschränkung. Von den echten Gewürzen sind noch die zumeist in frischem Zustande zur Verwendung gelangenden aromatischen Pflanzen abzugliedern, die als „Gewürzgemüse" im Artikel „Gemüse" besprochen werden. Denn es gehört zum Charakter der echten Gewürze auch die Eigenschaft der Trockenheit, sie müssen getrocknet, trocken, sie müssen „Drogen" sein. Eine einzige Ausnahme wären etwa die Kapern, die in Essig konserviert werden und sich schon dem Bereiche der Gewürzgemüse nähern.

2. Vorkommen, morphologische Abstammung, Untersuchung. Fast alle Zonen liefern Gewürze, die Tropen und von diesen das indomalaiische Gebiet und Westindien die am meisten verwendeten und auch die schärfsten, aromareichsten Gewürze. Aber auch nordwärts der Tropen, namentlich im mediterranen Gebiete werden zahlreiche Gewürze gewonnen, von denen manche seit alter Zeit dem Inventar des Nutzgartens angehören.

In morphologischer Beziehung finden alle Hauptorgane der Pflanze unter den Gewürzen ihre Vertreter. Unterirdische Organe sind z. B. Ingwer und Kalmus, der Zimt gehört der Rinde an, Blattgewürze liefern Lorbeer, Majoran; Gewürznelken sind Blüten, besonders groß ist die Zahl der Gewürzfrüchte, wie Pfeffer, Piment, Paprika, Vanille, die Umbelliferenfrüchte; Muskatnuß und Senfkörner sind Samen. Zur übersichtlichen Gruppierung kann die mor-

phologische Zugehörigkeit der einzelnen Gewürze als Einteilungsprinzip dienen; hier wird unter Berücksichtigung allgemeiner Gesichtspunkte eine dem botanischen System entsprechende Anordnung eingehalten.

Gleich den Genußmitteln sind auch die Gewürze in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und ihren anatomischen Bau vielfältig untersucht worden. Da in der Regel nur geringe Mengen derselben auf einmal zur Verwendung gelangen, so müssen die Gewürze auch echt, reif, rein, unversehrt usw. sein, um die gewünschte Wirkung hervorrufen zu können. Die Feststellung dieser Eigenschaften bedarf aber der genauesten Kenntnis des exomorphen und endomorphen Baues und der Art und Menge der Inhaltsstoffe. Hierbei ist zu berücksichtigen, ob es sich um „ganze" Gewürze („in toto"), oder um verkleinerte, um Gewürzpulver handelt; denn gerade diese waren seit jeher und sind noch die beliebtesten Objekte der Verfälschungskünste, die so weit gehen, daß man sich nicht scheute, fabrikmäßig hergestellte, gewissen Gewürzen (Pfeffer, Piment, Zimt) in der Farbe ähnlich sehende Pulver aus wertlosen Substanzen öffentlich in Preisverzeichnissen anzubieten. — Von den Inhaltsstoffen ist die Menge des ätherischen Oeles oder wenigstens des Aether- und Alkoholextraktes, der Wasser- und Aschengehalt der lufttrockenen Ware festzustellen. Die Bestimmung des Aschen- und Sandgehaltes, das ist des in Salzsäure unlöslichen Anteiles der Asche, ist zur Erkennung etwaiger mineralischer Beimengungen unerläßlich. Die Reinheit eines Gewürzpulvers, die Abwesenheit von organisierten Verfälschungsmitteln, deren es eine große Menge gibt, und die Art der Verfälschung festzustellen, ist Aufgabe der mikroskopischen Untersuchung.

3. **Die Gewürzpflanzen, nach ihrer systematischen Stellung angeordnet, und die von ihnen gelieferten Gewürze.** Eine eingehende Einzeldarstellung der Gewürze kann hier der Raumverhältnisse wegen nicht gegeben werden; daher beschränken sich die folgenden Darlegungen nur auf Abstammung und Vorkommen dieser Naturprodukte und nur diejenigen, die in naturwissenschaftlicher Beziehung oder handelspolitisch und kulturhistorisch besonders bemerkenswert erscheinen, konnten auch noch in betreff ihrer Eigenschaften eingehender gewürdigt werden.

I. Araceae. Acorus Calamus L., Wurzelstock: Kalmus.

Der getrocknete Wurzelstock, meist in Zucker eingemacht und in Stücke zerschnitten, ist nach Art eines Gewürzes als populäres Magenmittel in Gebrauch. Mittel- und Nordeuropa.

II. Iridaceae. Crocus sativus L., Blütennarben: Safran.

Die getrockneten Blütennarben bilden den Safran des Handels. Sie stellen einzelne oder noch zu 3 mit dem Griffel zusammenhängende, am oberen Ende trichterförmig erweiterte, purpurbraune Fäden dar, die einen sehr charakteristischen, starken Geruch und einen gewürzhaft-bitteren, etwas scharfen Geschmack besitzen, einen überaus kräftig färbenden Stoff, das Safrangelb (Crocin, Polychroit) enthalten und hauptsächlich wegen dieses verwendet werden. Der meiste Safran kommt von Spanien, der beste von Frankreich („Gatinais"); er unterliegt besonders häufig Verfälschungen.

III. Zingiberaceae. Wurzelstöcke von Curcuma, Alpinia, Zingiber; Früchte und Samen von Amomum, Aframomum und Elettaria.

Gelbwurzel, Gilbwurz, Kurkuma, Gugemei, Turmerik, die knollenartigen Wurzelstöcke von Curcuma longa L., als lange und runde Kurkuma unterschieden. Die Gelbwurzel spielt nur in ihrer Heimat in Südasien und in England als Gewürz (Hauptbestandteil des „Currypowder") eine Rolle. Wichtiger ist sie wegen des Gehaltes an gelbem Farbstoff, Curcumin, der auch zu Reagenzpapieren gebraucht wird.

Galgant, Galbanwurzel, Fieberwurzel, der getrocknete, in Stücke zerschnittene Wurzelstock von Alpinia officinarum Hance. Kommt von der Insel Hainan und der südchinesischen Provinz Kuang-tung, auch von Siam; die Anwendung bei uns sehr beschränkt. Auch andere Alpiniaarten von Japan und Siam liefern als Gewürz verwendete Rhizome.

Ingwer, Ingber, der einfach getrocknete oder vor dem Trocknen geschälte, d. h. von seinen äußeren Gewebeschichten befreite Wurzelstock von Zingiber officinale Roscoe. Die Ware besteht aus verschieden großen Stücken mit einseitig, zweizeilig oder handförmig angeordneten, kurzen, häufig etwas nach vorn gekrümmten, gerundeten oder abgeflachten Aesten; botanisch ist der Wurzelstock als ein schraubenartig entwickeltes Sympodium zu bezeichnen. Der angenehm aromatische Geruch und der kräftig gewürzhafte, feurig-brennende Geschmack sind sehr charakteristisch. Nach der Zubereitung gibt es ungeschälten (bedeckten), geschälten oder halbgeschälten, gekalkten und gebleichten Ingwer. Unter letzterem versteht man einen vor dem Trocknen in Kalkwasser eingelegten geschälten Ingwer; auch durch Behandeln mit Chlorkalk oder schwefliger Säure erhält man gebleichten Ingwer. Der ungeschälte Ingwer ist mit einer schiefergrauen oder gelblichbraunen, grobrunzeligen Korkhaut bedeckt. Der Querschnitt ist durch gelbe oder bräunliche Pünktchen gesprenkelt, die von gerundet-polyedrischen, mit gelbem ätherischem Oele oder mit braunen Harzballen erfüllten Sekretzellen herrühren. Der weitaus überwiegende Teil der Inhaltsstoffe besteht aus Stärkekörnern, die einfach, 6 bis 36, selten bis 45 μ lang, breit-eiförmig oder gerundet-vierseitig und an einem Ende in eine kurze stumpfe Spitze vorgezogen sind. Nur der japanische Ingwer besitzt zusammengesetzte Stärkekörner, Zwillinge und Drillinge mit häufig ungleich großen Teilkörnern. Handelssorten: Cochiningwer, in vier Größentypen, ganz geschält und gekalkt, umfaßt die Produkte der Malabarküste; Bengalingwer aus Kalkutta, ungeschält, schiefergrau, mehr oder weniger flachgedrückt; chinesischer Ingwer, ungeschält, großstückig; japanischer Ingwer, meist halb-

geschält, gekalkt, kleinstückig; Jamaikaingwer, bis 12 cm groß, ganz geschält, gebleicht oder gekalkt; afrikanischer (Sierra Leone) Ingwer. Ingwer enthält 2 bis 5 % ätherisches Oel, 20 % Stärke und 4,6 bis 6,7 %, mitunter bis 8 % Asche. Er ist ein bei einzelnen Nationen sehr geschätztes Gewürz, das auch zu Getränken (Gingerbeer, Ingwerwein, Ingwerlikör, das russische „Sbiten", d. i. Met mit Ingwer und spanischem Pfeffer), und mit Zucker eingemacht als Konfitüre vielfach Verwendung findet. Surrogate stammen von anderen Zingiber- und von Alpiniaarten ab.

Kardamomen sind die Früchte verschiedener Elettaria-, Aframomum- und Amomumarten, dreifächerige mit dünnen Scheidewänden versehene Kapseln oder Beeren, die zahlreiche, in jedem Fache in zwei Reihen geordnete, mit einem häutigen Samenmantel versehene Samen enthalten (Fig. 1).

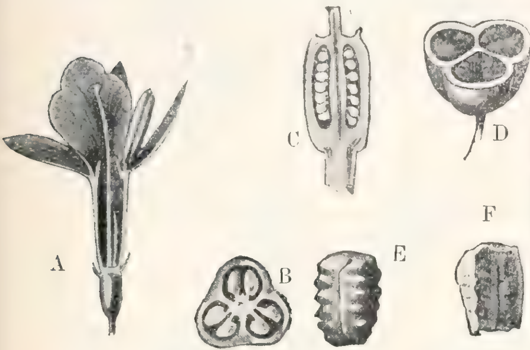


Fig. 1. Elettaria Cardamomum W. et M. Kardamomen. A eine von der Blütenscheide und dem äußeren Perigon befreite Blüte, B Querscheibe aus dem Fruchtknoten, C Längsschnitt durch denselben, D Querschnitt durch eine Frucht, E ein Same vergrößert, F derselbe in Wasser, um den Arillus (Samenmantel) zu zeigen. Nach Sadebeck.

Nur diese sind die Träger des ätherischen Oeles und stellen das eigentliche Gewürz dar, die Fruchtschale ist geschmacklos und ohne Wert. Für den europäischen Handel haben nur die Malabar- oder kleinen Kardamomen von Elettaria Cardamomum White et Maton und die langen oder Ceylon-Kardamomen von Elettaria maior Sm. Bedeutung.

Die neuestens auf den deutschen Markt gelangenden Kamerunkardamomen stammen von Aframomum angustifolium (Sonn.) K. Schum.

Paradieskörner, Guineapfeffer, Meleguettepfeffer, von der Westküste Afrikas, sind die Samen von Aframomum Meleguetta (Roscoe) K. Schum., schmecken pfefferähnlich, waren einst ein sehr gangbares Gewürz, sind aber gegenwärtig ohne Bedeutung.

IV. Orchidaceae. Vanilla planifolia Andrew. Frucht: Vanille.

Vanille. Die Vanille des Handels ist eine 16 bis 30 cm lange, lineare, längsgestreifte, braunschwarze, einfächerige, geschlossene Kapsel, außen meist von Vanillinkristallen bedeckt, von sehr angenehmem Geruche, ohne Geschmack. In der Fruchthöhle befinden sich zahlreiche, glänzend schwarze, in gelben Balsam gebettete Samen, Schießpulverkörnern ähnlich. Wichtigster Bestandteil Vanillin, bis zu 3 %. Sorten: Mexikanische Vanille (geht zumeist nach der Union), Bourbon- (Reunion-) und Mauritiusvanille, fast ausschließlich im europäischen Handel. Tahitivanille, enthält mehr Piperonal als Vanillin, daher mehr zu Parfümeriezwecken tauglich. — Von Vanilla Pompona Schiede stammt das Vanillon oder die La Guayravanille, die ebenfalls Piperonal enthält. — Ausführliches bei Busse, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte, Bd. XV.

V. Piperaceae. Verschiedene Piperarten. Früchte: Pfeffer.

Pfeffer. Der Pfeffer ist die Frucht von Piper nigrum L., einem seit alter Zeit im tropischen Asien kultivierten Strauche (Fig. 2). Man unterscheidet schwarzen und weißen Pfeffer. Ersterer ist die grüne, noch vor der Reife gesammelte, getrocknete Frucht: Kugelige, ungestielte Beeren mit dünner, grobrunzeliger, grauschwarzer oder graubräunlicher Fruchtschale, die von dem einzigen, außen hornartigen, innen mehligen Samen ausgefüllt wird. Die Hauptmasse des Samenkernes besteht aus dem Perisperm, das am Scheitel in einer kleinen Höhle das geschrumpfte Endosperm mit dem wenig entwickelten Keim enthält. Weißer Pfeffer ist die reife Frucht, die nach Einlagern in Meer- oder Kalkwasser und kurzem Trocknen an der Sonne durch Abreiben (mit den Händen) von den äußeren Fruchthautschichten befreit worden ist. Die besten Sorten kommen von Vorderindien (Mangalore, Cochin usw.), geringere von Sumatra, Singapore, Penang; von da auch weißer Pfeffer, dessen beste Sorte Tellichery ist. — Pfeffer enthält reichlich kleinkörnige Stärke (bis 47 %), harzartige Substanzen, ätherisches Oel, das den schwachen Geruch bedingt und das kristallisierbare Alkaloid Piperin (5 bis 9 %); der Aschengehalt des schwarzen Pfeffers beträgt 4 bis 6 %, des weißen 1,6 %. — Pfeffer ist das Symbol des Gewürzhandels, war schon den Römern Lieblingsgewürz und hatte noch im Mittelalter hohen Wert, etwa das Fünffache des gegenwärtigen Preises.

Als langer Pfeffer werden die nicht völlig reifen kolbenartigen Fruchtstände von Piper officinarum DC (Piper longum Rumph) bezeichnet. Sie kommen besonders von Java. Bengalpfeffer oder langer Pfeffer von Bengalen stammt von Chavica Roxbourghii Miq. (Piper longum L.)

VI. Magnoliaceae. Illicium verum Hook. fil., Sammelfrucht: Sternanis, Badian. Besteht aus 8 bis 12 einsamigen Karpellen, um ein Mittelsäulchen geordnet. Kommt von China; Geruch kräftig anisartig. — Der sehr ähnliche japanische Sternanis, Skimmi genannt, von Illicium religiosum Sieb. u. Zucc., riecht nach Kampfer und Kubeben, ist giftig, enthält Sikimin (Fig. 3). Ueber die Unterschiede s. Lauren, Schweizer. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896 Nr. 31.

VII. Myristicaceae. Myristica fragrans Houtt., Samenmantel und Samen: Macis und Muskatnuß (Fig. 4). Macis, Macisblüte, Muskatblüte, Bandamacis, der getrocknete orangegelbe oder bräunlichgelbe, unten glockenförmige, nach oben zu in flache Zipfel zerschlitzte



Fig. 2. Piper nigrum L., Pfeffer. A beblätterter Zweig mit Blüten und Früchten. Etwa ½ natürlicher Größe. B Blüten, C junge in der Entwickelung begriffene Früchte. Vergrößert. Nach Sadebeck.

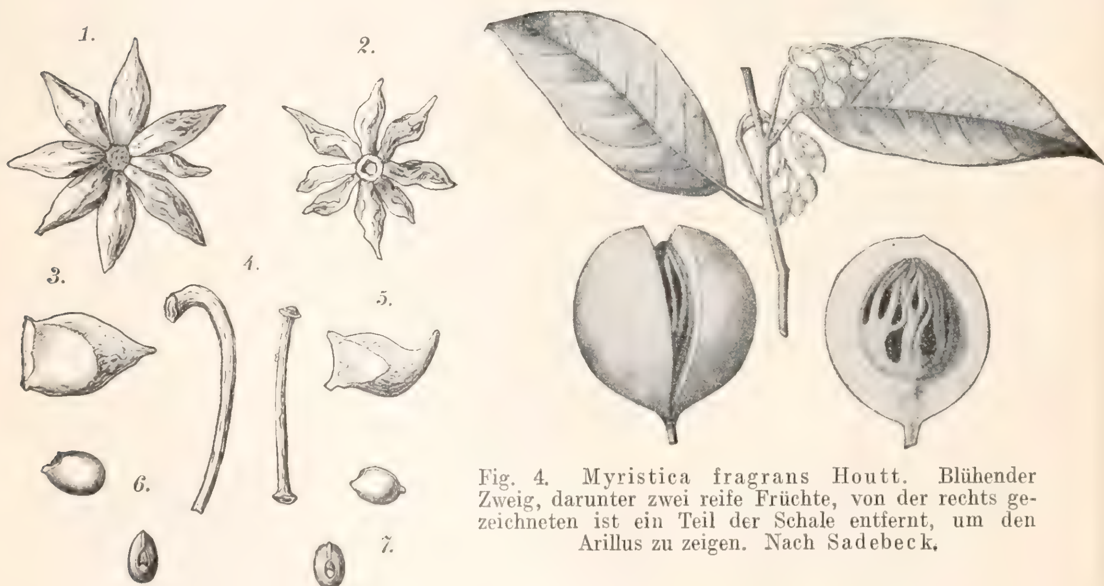


Fig. 3. Echter und giftiger Sternanis. Vergleichende Zusammenstellung der Sammelfrüchte und ihrer Teile in natürlicher Größe. 1, 3, 4 (links) und 6 von Illicium verum, 2, 4 (rechts), 5 und 7 von Illicium religiosum. 1 und 2 die ganze Sammelfrucht von unten. 3 und 5 einzelne Karpelle. 4 Fruchtstiele. 6 und 7 Samen von der Seite und von vorn. Nach Vogl.

Fig. 4. Myristica fragrans Houtt. Blühender Zweig, darunter zwei reife Früchte, von der rechts gezeichneten ist ein Teil der Schale entfernt, um den Arillus zu zeigen. Nach Sadebeck.

Samenmantel. Enthält unregelmäßig gestaltete Amylodextrinkörner und 4 bis 15% ätherisches Oel. Wird häufig mit der geruchlosen rotbraunen Bombaymacis von Myristica malabarica Lour. und mit der Papuamacis von M. argentea Warb., die ähnlich wie Bandamacis, aber viel schwächer riecht und schmeckt, verfälscht. — Muskatnuß ist der eirunde, bräunlichgraue, netzaderig-runzelige, mit Kalk bestäubte Samenkern, der von einer braunen Samenhülle (einem Teil des Peri-

sperms) umgeben und im Innern von Falten derselben durchzogen ist. Daher erscheint der Kern an Schnitten marmoriert (Fig. 5). Nebst Stärke



Fig. 5. Muskatnuß, längs durchschnitten. g Arillus, h Samenschale (äußeres Integument), bei r durch die Raphe durchbrochen, m Nährgewebe, n Embryo. Sadebeck. Nach Berg und Schmidt.

besteht der Inhalt hauptsächlich aus Fett und ätherischem Oel (8 bis 15%). Durch Auspressen der erwärmten Muskatnuß erhält man die Muskatbutter, die aus Fett, ätherischem Oel und Farbstoff zusammengesetzt ist.

VIII. Anonaceae. Xylopia aethiopica A. Rich., Früchte: Mohrenpfeffer, in Senegambien bis Sierra Leone Gewürz und Geld.[1] Xylopia aromatica DC (Fig. 6), Guineapfeffer; Xylopia longifolia DC, Burropfeffer in Venezuela und Guayana.



Fig. 6. Xylopia aethiopica A. Rich., Mohrenpfeffer. Beblätterter Zweig mit Blüten und einer Sammelfrucht. Natürliche Größe. Nach Sadebeck.

IX. Lauraceae. Laurus nobilis L., Blätter und Früchte: Lorbeerblätter und Lorbeeren, Mediterrangebiet. — Cinnamomumarten, Rinde und Blüten: Zimt und Zimtblüten. — Dicypellium caryophyllatum Nees., Rinde: Nelkenzimt, Brasilien. — Cryptocarya moschata Mart., Früchte: Amerikanische Muskatnuß, altes, hocharomatisches Gewürz der brasilianischen Autochthonen.

Zimt. Als Zimt werden die von den äußeren Gewebeschichten ganz oder teilweise befreiten und getrockneten Astrinden mehrerer Arten von Cinnamomum bezeichnet. Man unterscheidet: Chinesischen Zimt, Kassienzimt, Zimtkassie, Cassia vera oder auch Cassia lignea, von Cinnamomum Cassia Bl., die gewöhnliche, als Gewürz verwendete Ware, die im Handel aber in zwei verschiedenen Formen, als gelbbrauner Zimt (d. i. die von Cinnamomum Cassia abstammende Ware) und als rotbrauner Zimt erscheint. Die Abstammung des letzteren ist nicht sicher gestellt, vielleicht stammt er von Cinnamomum Burmanni Bl. Beide Sorten bilden einfache oder Doppelröhren, zum Teil auch halbflache oder flache Stücke, stellenweise noch mit grauem Kork bedeckt. Geruch fein aromatisch, Geschmack scharf gewürzhaft, süß, etwas schleimig, nicht herbe. Enthält im Mittel 1% ätherisches Oel, 4 bis 5% Stärke. „Beim Extrahieren des lufttrocknen Gewürzes mit Alkohol von 90 Volumprozent und Trocknen des Rückstandes bei 100° C ergibt sich ein Gewichtsverlust von mindestens 18%.“ — Ceylonzimt, echter Kaneel, ist die Innenrinde (Bastteil) 1 bis 2jähriger Schößlinge (Stockausschläge) von Cinnam. zeylanicum Breyne, bildet doppelte, von beiden Seiten eingerollte, bis ½ mm dicke, matt gelbbraune Baströhren von sehr feinem Geruch und Geschmack. Im Handel gibt es folgende Formen und Bezeichnungen: 1. Ceylonzimt. 2. Gemeiner oder Cassienzimt. a) Chinesischer Zimt (als Cassia lignea), b) Cassiabruch, c) javanischer Zimt (als Cassia vera). 3. Zimtpulver. Zu letzterem dienen besonders die „Chips“, die bei der Gewinnung des Ceylonzimtes sich ergebenden Abschnitzel, die gegenwärtig fast nur aus der Rinde bestehen und nur sehr wenig Holz enthalten. Eine neue Sorte ist der Seychellenzimt von einer nicht bekannten Cinnamomumart, steht dem gelben chinesischen Zimt nahe. Substitutionen mit aromaarmen, aber sehr schleimreichen Rinden anderer Cinnamomumarten sind nicht selten.

Zimtblüten sind die nach dem Verblühen gesammelten, getrockneten Blüten von Cinnamomum Cassia oder Cinnamomum Loureirii Nees, kommen von den chinesischen Provinzen Kuangsi und Kuangtun und werden wie Zimt verwendet.

X. Cruciferae. Die Samen von Sinapis alba L., weißer Senf; Brassica nigra (L) Koch, schwarzer Senf, und Brassica Besseriana Andrz. (eine Varietät von Brassica juncea L.), Sareptasenf.

Senf. Der weiße Senf, kugelige, blaßgelbe, bis 2,5 mm messende Körner, gibt mit Wasser zerrieben eine scharf schmeckende, aber geruchlose Flüssigkeit. Er enthält fettes Oel (bis 30%), ferner das Alkaloid Sinapin und das Glykosid Sinalbin, das durch Einwirkung des Ferments Myrosin sich in Sinalbinsenföl, Sinapinbisulfat und Traubenzucker spaltet. — Schwarzer Senf, eirunde bis kugelige, dunkelrotbraune, höchstens 1,2 mm messende Körner, entwickelt beim Zerreiben mit Wasser einen intensiven scharfen Geruch, enthält außer fettem Oel Sinapin

[1]) Nach Sadebeck auch in Ostafrika, aber sehr selten vorkommend und hier als Geld (Kimba- oder Kumbapfeffer) in Gebrauch.

und Sinigrin, das durch Myrosin in Gegenwart von Wasser in ätherisches Senföl, Kaliumbisulfat und Traubenzucker gespalten wird. — Zur Herstellung des Tafelsenfs dienen als flüssige Grundlage Wein- oder Obstmost, Wein oder Obstmost und Essig oder endlich Essig allein und danach unterscheidet man süße Mostsenfe, saure Mostsenfe, Weinsenfe und saure oder Essigsenfe; die Senfpaste besteht aus einem Gemisch von gemahlenem weißem und schwarzem Senf mit den verschiedenartigsten Gewürzen und sonstigen Zutaten.

XI. Winteranaceae (Canellaceae). Winterana Canella L. (Canella alba Murr.), Rinde: Weißer Zimt, weißer Kaneel, Westindien, Karolina. Riecht nelken- und zimtähnlich. — Cinnamodendron corticosum Miers, Rinde: Falsche Winterrinde, Jamaika, dem weißen Zimt ähnlich.

XII. Capparidaceae. Capparis spinosa L., Blütenknospen: Kapern. Sie werden mit Essig und Salz (Essigkapern) oder mit Salz allein (Salzkapern) zubereitet und kommen aus Südfrankreich und Italien. Im Parenchym der Kelch- und Blumenblätter finden sich Haufen gelber prismatischer Kriställchen von Rutin. Auch die Früchte (Cornichons de Caprier) werden gleich den Kapern verwendet. Ueber die Substitutionen s. Codex alim. Austr. Bd. I S. 201.

XIII. Myrtaceae, die an Gewürzpflanzen reichste Familie. Pimenta officinalis Berg, Früchte: Piment. — Pimenta acris Swartz, Myrtus Pseudocaryophyllus Gomez: Andere Pimentarten. — Jambosa Caryophyllus Ndz. (Caryophyllus aromaticus L., Eugenia caryophyllata Thunb.) Blüten: Gewürznelken, Früchte: Mutternelken. — Calyptranthes aromatica St. Hil., Blüten: Brasilianische Gewürznelken. — Syzygium caryophyllaeum Gärtn., Rinde: eine Art Nelkenzimt von Südasien.

Piment, Nelken-, Jamaikapfeffer, Neugewürz, Allgewürz, Englisch Gewürz, Gewürzkörner, die noch nicht völlig reifen getrockneten Früchte, kugelige, zweifächerige Beeren, am Scheitel mit einem ringförmigen oder vierteiligen Kelchsaum versehen, mattrotbraun, dichtkleinwarzig; jedes Fach enthält einen schwarzbraunen Samen. Geruch und Geschmack nelkenähnlich. Enthält 1% ätherisches Oel, dessen Hauptbestandteil Eugenol ist. Der Aschengehalt darf 6% nicht übersteigen. Im kontinentalen Handel nur die Ware von Jamaika. — Surrogate sind der Kronpiment von Pimenta acris Sw. (Westindien, nördliches Südamerika) und der mexikanische, spanische Piment, großes englisches Gewürz, der entweder von einer Var. der Pimenta offic., oder von Myrtus Pseudocaryophyllus stammt.

Gewürznelken (Fig. 7), die getrockneten Blüten des ursprünglich auf den Molukken einheimischen, jetzt besonders auf Zanzibar und in Cayenne kultivierten Gewürznelkenbaumes (s. oben), bestehen aus einem stielartigen Teil, der oben vier stumpfe Kelchblätter und ein aus vier gegeneinander gewölbten Blumenblättern gebildetes Köpfchen trägt. Der stielartige Teil ist ein Unterkelch (Hypanthium), der in seinem oberen Abschnitte den zweifächerigen Fruchtknoten einschließt. Gehalt an ätherischem Oel 15 bis 25% (zumeist Eugenol), außerdem ist ein Kampfer (Caryophyllin), das kristallisierbare Eugenin, reichlich Gerbstoff und Schleim vorhanden. Sorten: Amboina- (die besten), Zanzibar- (und Pemba-) und Cayennegewürznelken (die schlechtesten). Als Surrogat werden die Blütenstiele als Nelkenstiele (Gehalt an ätherischem Oel 5,5 bis 6%) verwendet. Mutternelken sind



Fig. 7. Jambosa Caryophyllus Ndz., Gewürznelken. A Beblätterter Zweig mit Blüten, B ein Längsschnitt durch eine Blüte. a Hypanthium, b Fächer des Fruchtknotens, c oberer Teil desselben, d der innen wulstig hervortretende freie Rand (Scheibe) des Hypanthium, e Kelchblätter, f Blumenblätter, g Staubgefäße, h Griffel. Sadebeck. Nach Berg und Schmidt.

die teils entwickelten, teils die noch nicht entwickelten Früchte des Gewürznelkenbaumes, die meist nur einen Samen enthalten. Da dieser reichlich Stärke enthält, so lassen sich gepulverte Mutternelken leicht von gepulverten Gewürznelken unterscheiden, da die Gewürznelken gänzlich frei von Stärke sind.

XIV. Umbelliferae. Auch diese Familie enthält zahlreiche Gewürzpflanzen, deren Früchte als echte Gewürze Verwendung finden (vgl. auch „Gewürzgemüse“ im Artikel „Gemüse“). Die Umbelliferenfrucht ist eine Spaltfrucht, die aus zwei einsamigen, von der Spitze eines meist gabelig gespaltenen fadenförmigen Trägers herabhängenden Teilfrüchten besteht. Auf der meist gewölbten Rückenfläche der Teilfrucht befinden sich fünf Längsleisten, die Hauptrippen, zwischen diesen vier Längsfurchen, die Tälchen, in denen sich mitunter ebenfalls leistenartige Vorsprünge als Nebenrippen erheben. Die den Tälchen entsprechenden Fruchtwandpartien enthalten die Oelgänge (Oelstriemen) mit ätherischem Oel. Auch an den Berührungsflächen der Teilfrüchte kommen meist Oelgänge vor. Der Same enthält ein fettreiches Nährgewebe (Endosperm) und an dessen Spitze den kleinen Keim. Hierher gehören: Kümmel (Kimm) von Carum Carvi L. Sorten: Holländer, Hallenser, mährischer, nordischer und russischer Kümmel. — Römischer Kümmel, Mutterkümmel, Kreuzkümmel, von Cuminum Cyminum L., mit kampferähnlichem Geruch, stammt aus der Levante. — Fenchel (Fenigl) von Foeniculum vulgare Mill. Sorten: Mährischer, sächsischer, polnischer, rumänischer, apulischer usw. Fenchel. Der römische oder Levantiner Fenchel von der Kulturform Foeniculum dulce DC. hat viel größere, durch die breiten Rippen geflügelte Früchte. — Anis („Aneis“) von Pimpinella Anisum L. (Fig. 8, a). Sorten: Mährischer, italienischer (Puglieser), französischer (Touraine), spanischer, deutscher (Thüringen, Bamberg), russischer, Levantiner Anis usw. Soll mit den giftigen Schierlingsfrüchten (Conium maculatum L.) vermischt im Handel vorgekommen sein (Fig. 8, b). — Dillfrüchte von Anethum graveolens L., besonders im Süden in Gebrauch. — Koriander von Coriandrum sativum L., durch die kugeligen Spaltfrüchte ausgezeichnet; Produkt der inländischen Gartenkultur. — In Algier, überhaupt im nördlichen Saharagebiet dienen die 1 cm langen, sehr aromatischen Früchte von Ammodaucus leucotrichus Coss. u. DR. als Gewürz.



Fig. 8. Umbelliferenfrüchte. a Anisfrucht, b Schierlingsfrucht. Vergrößert. Nach Vogl.

XV. Labiatae. Salvia officinalis L., Blätter: Salbei.— Thymus vulgaris L. Astspitzen mit Blättern und Blüten: Thymian, welscher Quendel, Kuttelkraut. — Lavandula spica L., Blätter und beblätterte Zweige ohne Blüten oder mit diesen: Lavendel. — Satureja hortensis L., blühendes Kraut: Saturei, Bohnen-, Pfeffer-, Wurstkraut, Beizkräutel, „Sodarei“. — Majorana hortensis Mnch. (Origanum Majorana L.), Kraut oder nur die Blätter („abgerebelt“): Majoran, Mairan, Magran, das am meisten verwendete Labiatengewürz. Sorten: Deutscher und französischer (nur abgerebelt) Majoran. Sogenannter „Wintermajoran“ ist Origanum vulgare L., der gemeine Dosten. — Ocimum Basilicum L., das blühende Kraut: Basilikum, Basilienkraut. Produkt der Gartenkultur, stammt aus dem Orient. Auch Ocimum minimum L., kleines Basilikum, nur in Töpfen gezogen, wird als Gewürz verwendet.

XVI. Solanaceae. Verschiedene Arten von Capsicum, Beißbeere. Die Frucht von Capsicum longum DC. und Capsicum annuum L. ist der spanische, türkische Pfeffer, das Pulver heißt Paprika. Frucht meist länglich kegelförmig, mit glatter, glänzender, roter oder rotbrauner, selten gelber, lederartiger, dünner Fruchthaut, im unteren Teile zweifächerig mit 2 bis 3 an der Basis miteinander verschmolzenen Samenträgern, an denen die zahlreichen, scheibenrunden, gelben Samen haften. Der brennend scharfe Geschmack rührt von dem kristallisierbaren Capsaicin her, das in den „Drüsenflecken“ der Samenträger sich vorfindet, das sind Stellen der Epidermis, wo die abgehobene Cuticula mit den Außenwänden der Epidermiszellen einen Sekretraum bildet, der Capsaicinkristalle und ölige Substanz enthält. — Am meisten wird das Pulver verwendet; da die Früchte mit dem Kelch und einem Teil des Fruchtstieles eingesammelt werden, so werden auch diese mit den Früchten vermahlen, woraus eine Minderung der Qualität erfolgt. Verfälschungen des Paprika sind sehr häufig, meist mit Maismehl, Kleie usw. — Die kleinfrüchtigen Arten, wie Capsicum baccatum L., Capsicum frutescens L., Capsicum fastigiatum DC. kommen als Cayennepfeffer oder Chillies sowohl für sich als auch mit Mehl verbacken und gemahlen auf den Markt.

Literatur. *Die Pharmakognosien von* ***Flückiger, Gilg, Oltmanns-Karsten, Moeller, Planchon et Collin*** *(Les drogues simples etc.),* ***A. E. Vogl.*** — ***T. F. Hanausek,*** *Nahrungs- und Genußmittel. Kassel 1884.* — ***Dammer,*** *Lexikon der Verfälschungen. Leipzig 1887.* — ***A. Meyer,*** *Wissenschaftliche Drogenkunde. Berlin 1892.* — ***Molisch,*** *Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel. Jena 1892.* — ***A. E. Vogl,*** *Die wichtigen vegetabilen Nahrungs- und Genußmittel. Wien 1899.* — ***Sadebeck,*** *Die Kulturgewächse der deutschen Kolonien und ihre Erzeugnisse. Jena 1899.* — ***A. F. W. Schimper,*** *Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, 2. Aufl. Jena 1900.* — ***Tschirch-Oesterle,*** *Anatomischer Atlas usw. Leipzig 1900.* — ***Koch,*** *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Berlin 1900.* — ***T. F. Hanausek,*** *Lehrbuch der technischen Mikroskopie. Stuttgart 1901.* — ***Wiesner,*** *Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl. Leipzig 1903.* — ***König,*** *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl. Berlin 1903 fg.* — ***Moeller,*** *Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel, 2. Aufl. Berlin [illegible].* —

Moeller-Thoms, *Realenzyklopädie der gesamten Pharmacie. Wien-Berlin 1912 (Gewürze von Hartwich, Moeller, Tschirch.)* — **Tschirch,** *Handbuch der Pharmakognosie. Leipzig 1911 fg.* — *Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, von Busse, Buchwald u. a.* — **Ed. Späth,** *Die chemische und mikroskopische Untersuchung der Gewürze und deren Beurteilung. Pharm. Zentralhalle 1908.* — *Codex alimentarius Austriacus, I. Bd. Wien 1911.*

T. F. Hanausek.

Gezeiten.

1. Allgemeine Festsetzungen über die Phänomene der Gezeiten. 2. Beobachtung der Gezeiten. Seichen. Flutströmungen. Die brandende Flutwelle. Flutmühlen. 3. Flutkräfte. 4. Ablenkung von der Vertikalen. 5. Die Gleichgewichtstheorie der Gezeiten. 6. Die dynamische Theorie der Gezeiten. 7. Die Methode zur Diskussion der ozeanischen Gezeiten. 8. Gezeitentafeln. 9. Flutreibung.

1. Allgemeine Festsetzungen über die Phänomene der Gezeiten. Damit der Leser imstande sei, die Theorie der Gezeiten zu verstehen, muß er wissen, was die zu erklärenden Phänomene sind, und muß die technischen Ausdrücke kennen:

An jedem beliebigen Tage (genauer alle 25 Stunden) steigt das Wasser des Meeres auf zwei als Hochwasser (H.W.) bezeichnete Maxima und sinkt auf zwei Niedrigwasser (N.W.) genannte Minima.

Diese Oszillation nennt man halbtägige Gezeit. An den europäischen Küsten ist die halbtägige Gezeit das einzige sichtbare Phänomen, und zwei aufeinander folgende Oszillationen sind einander sehr nahezu gleich. In anderen Ozeanen wird aber die Regelmäßigkeit der Folge am besten in der Weise geschätzt, daß man das einzelne H.W. und N.W. mit dem übernächsten vergleicht, so daß also die Vergleichung abwechselt (s. Fig. 2). Der Unterschied zwischen aufeinander folgenden Oszillationen heißt tägliche Ungleichheit; diese fehlt in den Gezeiten des Nordatlantischen Ozeans fast ganz.

Die Größe (Höhe) der Gezeit ist die vertikale Höhe von H.W. bis N.W., und die halbe Größe heißt die Amplitude; letztere ist also angenähert die Höhe, um die H.W. über und N.W. unter dem mittleren Meeresniveau liegt. Die Größe hat den höchsten Wert ungefähr einen Tag (die genaue Periode hängt vom Orte der Beobachtung ab) nach Neumond und nach Vollmond. Diese Gezeiten heißen Springfluten. Die Größe ist am geringsten um denselben Zeitraum nach zunehmendem und abnehmendem Halbmond. Diese Gezeiten heißen Nippfluten. Die Zeit zwischen Neumond oder Vollmond und Springflut heißt das Alter der Flut. Die Größe wechselt sonach mit den Mondphasen.

Die Zeiten des Auftretens von H.W. und N.W. folgen gleichfalls den Mondphasen. Der Mond geht von Neumond in Vollmond über, indem er den Meridian des Beobachtungsortes von Tag zu Tag um einen Betrag später kreuzt, der im Durchschnitt $50\frac{1}{2}$ Min. ausmacht. Die durchschnittliche Zeit zwischen Neumond und Vollmond und umgekehrt beträgt $14\frac{3}{4}$ Tage, und die Periode von $29\frac{1}{2}$ Tagen zwischen Neumond und Neumond heißt eine Lunation. Bei Neumond stehen Sonne, Mond und Erde in einer Geraden, und Sonne und Mond kreuzen den Meridian um 12 Uhr mittags. Sie stehen bei Vollmond wieder in einer Geraden, und zwar in der Reihenfolge Sonne, Erde, Mond, und der Mond kreuzt den Meridian um 12 Uhr nachts.

Eine rohe Regel für die Zeit des H.W. oder N.W. ist folgende:

Am Tage der Springflut verzeichnen wir die Tageszeit des H.W. (oder des N.W.), beispielsweise 5^h p. m. Das nächste H.W. (oder N.W.) wird um $5^h\ 25\frac{1}{4}^m$ a. m., das folgende um $5^h\ 50\frac{1}{2}^m$ p. m. auftreten, usf., indem man je $25\frac{1}{4}$ Minuten hinzuzählt und zwischen a. m. und p. m. abwechselt.

Nach einem Intervall von $7\frac{3}{8}$ Tagen kommen wir zur Nippflut, und weitere $7\frac{3}{8}$ Tage bringen uns wieder zur Springflut bei Vollmond, usf.

Die mittlere H.W.-Zeit bei Springflut heißt die Eintrittszeit und liefert mithin einen rohen Maßstab für die Zeiten der weiteren H.W. In unserem Beispiel betrug die Eintrittszeit 5 Stunden. Die Eintrittszeit ist tatsächlich ein Bestimmungsstück für das Intervall oder Mond-Flut-Intervall zwischen dem Durchgang des Mondes durch den Meridian des Ortes an irgendeinem Tage und dem Eintritt von H.W. N.W. tritt ungefähr in der Mitte zwischen zwei aufeinander folgenden H.W. ein.

Diese Regel gilt nur angenähert, weil das Intervall eine fortschreitende Aenderung mit den Mondphasen aufweist.

Bei Springflut, wo das Intervall als Eintrittszeit bezeichnet wird, hat es seinen Mittelwert und nimmt am schnellsten ab. Das Minimum des Intervalls tritt etwa $2\frac{1}{2}$ Tage vor Nippflut auf und ist dann um etwa eine Stunde kürzer als der Mittelwert. Dann nimmt das Intervall zu, geht bei Nippflut durch den Mittelwert und wächst nach Nippflut ungefähr $2\frac{1}{2}$ Tage lang, bis es sein Maximum erreicht hat, das etwa 1 Stunde

länger ist als der Mittelwert. Nach dem Maximum sinkt das Intervall ziemlich langsam, bis bei Springflut der Mittelwert wieder erreicht wird. Wir haben schon gesehen, daß die Fluthöhe bei Springflut am größten ist und bei Nippflut auf ein Minimum abnimmt; mithin besteht sowohl hinsichtlich des Intervalls als auch hinsichtlich der Höhe eine halbmonatliche Ungleichheit.

Diese Gesetze werden durch Figur 1 für einen idealen Ort graphisch veranschaulicht, wo das Alter der Flut einen Tag, die Amplitude bei Springflut und bei Nippflut 6 Fuß bezw. 2 Fuß und die Eintrittszeit 6 Stunden beträgt. Die Zahlen an der Abszissenachse bezeichnen Tage, der schwarze Kreis stellt Neumond und der weiße Vollmond dar.

Die obere Kurve stellt Intervalle dar; die Ordinatenskala links bezeichnet Stunden und Minuten.

Die untere Figur gibt Höhen an, und zwar die Amplitude, addiert zur Höhe des mittleren Meeresniveaus über dem Normalniveau, von dem aus die Lotungen gemessen werden, und das in der Figur zu 6 Fuß angenommen ist. Da das Wasser bei N.W. ebenso tief unter das mittlere Niveau fällt, wie es bei H.W. darüber steigt, so ist das Normalniveau in der Figur die N.W.-Marke der gewöhnlichen Springflut. Das ist tatsächlich das Niveau, auf das die meisten Lotungen in den Karten der britischen Admiralität bezogen werden. Die Skala an der Ordinatenachse ist in englischen Fuß angegeben. Bei der Behandlung der Gezeiten finden die englischen Maße noch ausgedehntere Anwendung als in irgendeinem anderen Gebiete der Naturwissenschaften. Die Flutangaben für das Britische Reich, für die Vereinigten Staaten und für Rußland werden gewöhnlich in Fuß ausgedrückt.

Diese Figuren geben graphisch das Durchschnittsgesetz der Gezeiten wieder. Sie können benutzt werden, und werden auch benutzt, um Gezeiten vorauszusagen, aber die aus ihnen abgeleiteten Angaben bedürfen zweier Hauptkorrektionen.

a) Die parallaktischen Ungleichheiten. Wenn der Mond der Erde näher ist, so ist die Fluthöhe größer, und wenn er weiter von ihr entfernt ist, kleiner. Die Entfernung des Mondes wird durch seine Parallaxe ausgedrückt, das ist die Winkelgröße des Erdhalbmessers, vom Monde aus gesehen; wir haben somit eine lunare parallaktische Ungleichheit der Gezeiten. Es besteht auch eine solare parallaktische Ungleichheit von geringer Bedeutung.

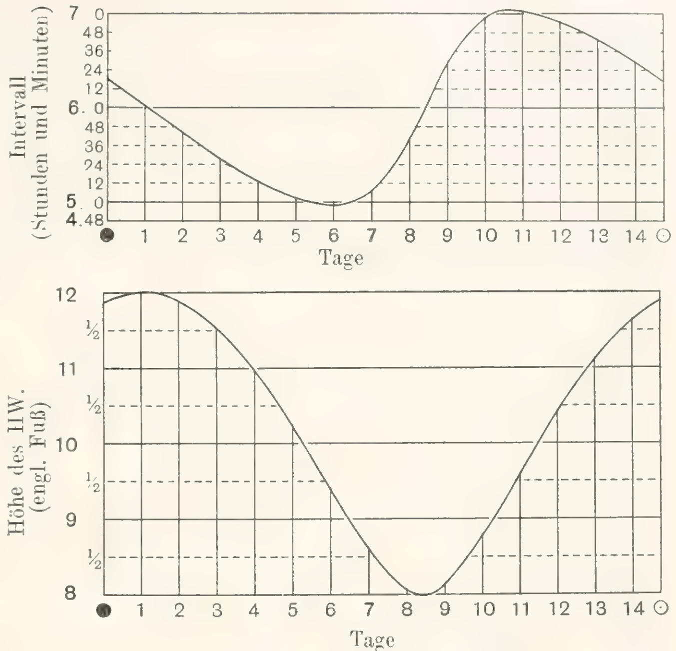


Fig. 1. Vierzehntägige Ungleichheit im Intervall und Höhe des HW.

b) Die Deklinationsungleichheiten. Die Winkelabweichung eines Himmelskörpers von der Ebene des Erdäquators nennt man nördliche oder südliche Deklination. Die Gezeitenoszillationen werden abwechselnd verschieden durch die lunare Deklinationsungleichheit beeinflußt, und zwar wird abwechselnd die Amplitude einer Oszillation vergrößert und die der nächsten verringert. Diese Ungleichheit verschwindet alle 13½ Tage, kurz nach der Zeit, wenn der Mond den Aequator kreuzt und seine Deklination verschwindet. Sie ist am größten, kurz nachdem seine Deklination am größten ist. In einigen Häfen der nördlichen Halbkugel wird die Gezeit vergrößert, die mit dem sichtbaren Durchgange des Mondes, wenn er sich in nördlicher Deklination befindet, zusammenhängt, in anderen Häfen ist dies die verringerte Gezeit, und dasselbe

gilt mutatis mutandis für die südliche Halbkugel.

Es besteht auch eine solare Deklinationsungleichheit, die an den Solstizien am größten ist und an den Aequinoktien verschwindet. In einigen Häfen wird die Tagesgezeit vergrößert, in anderen die Nachtgezeit.

Diese beiden Deklinationsungleichheiten verursachen die oben erwähnte tägliche Ungleichheit (s. Fig. 2).

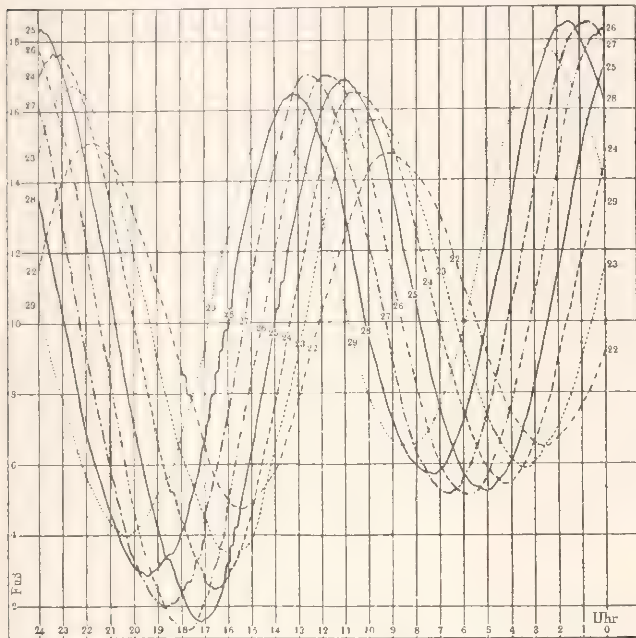


Fig. 2. Flutkurve von Bombay, vom 22. April 1884, mittags, bis zum 22. April 1884, mittags.

Die Korrektionen für die tägliche Ungleichheit sind oft sehr groß und reichen zuweilen aus, um die Halbtagesgezeit zu maskieren. Beispielsweise besteht im antarktischen Ozean das normale Phänomen nur aus einem H.W. und einem N.W. in 24 Stunden, aber 1 oder 2 Tage alle 14 Tage wird die Halbtagesgezeit schwach merklich, und zwar ungefähr zu der Zeit, wenn der Mond durch den Aequator geht. In derartigen Fällen eignet sich ein Diagramm wie das in Figur 1 dargestellte nicht für die Voraussage, weil die sogenannten Korrektionen viel größer sind als die zu korrigierende Größe. Weiter unten, im Abschnitt 7, werden wir ein anderes, moderneres Verfahren zur Voraussage auseinandersetzen, das viel besser und in einem solchen Falle notwendig ist.

Diese kurzen Festsetzungen über die Gezeitenphänomene werden den Leser befähigen, die gesamten durch die Theorie zu erklärenden Tatsachen zu begreifen.

2. Beobachtung der Gezeiten. Seichen. Flutströmungen. Die brandende Flutwelle. Flutmühlen. Die im Abschnitt 1 geschilderten Tatsachen konnten nur durch sorgfältige Beobachtung und daran anschließende Analyse festgestellt werden.

Genaue Beobachtungen der Gezeiten erfolgen mittels eines Flutmessers. Eine Röhre, die eng genug ist, um die Wellenbewegung zu ersticken, leitet das Meerwasser von unterhalb der N.W.-Marke zu einem Bassin, in dem das ruhige Wasser mit der Gezeit steigt und fällt. In dem Bassin hängt ein Schwimmer an einem Drahte, der über eine Rolle läuft und durch ein Gegengewicht straff gehalten wird. Die Winkel, um die sich die Rolle rückwärts und vorwärts dreht, sind offenbar dem Steigen und Fallen der Gezeit proportional, und die Achse der Rolle ist nun mit einem Zahnstangengetriebe verbunden, durch das eine Schreibfeder in gerader Linie hin und her gezogen wird, so daß sie im verkleinerten Maße das Steigen und Fallen der Gezeit wiedergibt. Die Feder berührt eine mit Papier überzogene Trommel, deren Achse parallel zu der Linie ist, in der die Feder sich bewegt.

Die Trommel wird von einem Uhrwerk getrieben und macht in 24 Stunden eine Umdrehung, und die Feder verzeichnet auf dem Papier eine Gezeitenkurve, die somit Zeit und Höhe der Gezeit angibt. Da H.W. und N.W. täglich um ungefähr 50 Minuten später fallen, läßt man die Kurven eine Woche lang sich ohne gegenseitige Störung ansammeln, ehe man ein frisches Blatt Papier auf die Trommel auflegt. Das alte Blatt gibt nach dem Abrollen eine flache Aufzeichnung der Gezeiten von einer Woche.

Figur 2 stellt die Gezeiten einer Woche für Bombay dar. Die Kurve ist von rechts nach links zu lesen; der linke Rand entspricht 0^h oder Mittag, und die Stundenlinien 0^h bis 23^h sind vertikal. Die horizontalen Linien bezeichnen Fuß, von der Nulllinie des Flutmessers ab gerechnet, und die Höhe dieser Nullinie ist mit Bezug auf eine Ufermarke der Verwaltung von Indien genau bestimmt worden.

Nippflut trat am 22. April auf und Springflut am 29. April. Der Leser möge die fortschreitenden Aenderungen der täglichen Ungleichheiten beobachten.

Der Mathematiker, der daran geht, eine solche vollständige Aufzeichnung zu analysieren, verzeichnet in einer Tabelle zahlenmäßig die Wasserhöhe genau zu den einzelnen Stunden, wie sie in einer solchen Gezeitenkurve gemessen werden.

Die Gezeitenkurve ist an manchen Stellen glatt und an anderen durch Einkerbungen ausgezeichnet. Diese Unregelmäßigkeiten ruhen von Meeresschwankungen her, deren Periode 5 Minuten bis eine halbe Stunde betragen kann. Sie beruhen auf Seichen. Dieses Wort ist Genfer Dialekt und nunmehr allgemein angenommen, weil derartige Oszillationen, die zuerst von F. A. Forel erklärt worden sind, an dem Wasser des Genfer Sees zu beobachten sind. Seichen treten in Buchten und Mündungen auf und sind an Gezeitenkurven fast stets zu beobachten. Sie beruhen hauptsächlich auf Unterschieden im Barometerdruck an verschiedenen Teilen des beobachteten Wasserbeckens, und ihr Auftreten ist natürlich willkürlich. Der Gezeitenmesser sucht seinen Flutmesser dort aufzustellen, wo Seichen möglichst wenig hervortreten.

Das Steigen und Fallen des Ozeans ist natürlich von Flutströmungen begleitet. Auf offener See sind diese Strömungen unmerklich, aber in Meerengen und in Buchten sind sie oft reißend. Zur Beschreibung der Strömungen bedient man sich der Ausdrücke Ebbe und Flut. An einer offenen Küste „ebbt“ das Wasser beim Zurückweichen vom Lande und „flutet“ bei der Annäherung an das Land. Ebbe und Flut sind am schnellsten zur Halbgezeit, und das Wasser ist matt oder tot bei H.W. und N.W. In einem zum Gezeitengebiete gehörigen Strome flutet das Wasser stromaufwärts, wenn es über dem mittleren Meeresniveau steht, es ebbt, wenn es unter dem mittleren Meeresniveau steht, und es ist matt auf dem mittleren Meeresniveau. In Mündungsgebieten findet ein allmählicher Uebergang von dem in Flüssen gefundenen Gesetze zu dem an der offenen Küste geltenden statt.

In Flüssen steigt das Wasser von N.W. zu H.W. rascher, als es von H.W. zu N.W. fällt. Einen Grenzfall für dieses Gesetz findet man, wenn die Flut als brandende Wassermauer über den weiten flachen Strand einer Mündung steigt. Diese Erscheinung nennt man auf englisch „Bore“, auf französisch „Mascaret“ und auf deutsch „Stürmer“ oder „brandende Sturmflut“. Die brandende Sturmflut tritt in Tsien-Tang-Kiang (China), im Petitcodiac (Canada), in der Seine (Frankreich), im Severn (England) usw. deutlich zutage.

In manchen Mündungen fängt man das Wasser bei H.W. in Schleusen auf und läßt es beim Fallen Wasserräder treiben, aber die Anzahl derartiger Mühlen ist gering, und die geleistete Arbeit ist kaum sehr lohnend.

3. Flutkräfte. Newton hat die Gezeiten mit Hilfe der Gravitation erklärt, und seine Theorie ist späterhin von Bernoulli, Laplace, Whewell, Airy, Kelvin u. a. bedeutend entwickelt worden. Wir wollen jetzt versuchen, diese Theorie zu erklären.

Mond und Erde laufen nahezu in Kreisen um einen mitten zwischen ihnen gelegenen Punkt, der ihr Gravitationszentrum ist. Da die Erde 81 mal so schwer ist wie der Mond, ist der Halbmesser des Kreises, den der Mond um diesen Punkt beschreibt, 81 mal so groß wie der des von der Erde beschriebenen Kreises. Das Gravitationszentrum der beiden Körper liegt tatsächlich im Innern der Erde, und zwar liegt es 1600 km unter der Oberfläche und 4700 km vom Erdmittelpunkte entfernt. Die beiden Körper drehen sich in einer Periode von $27^1/_3$ Tagen, und mithin dreht sich die Erde in derselben Periode in einem Kreise mit einem Halbmesser von 4700 km um das Gravitationszentrum von Erde und Mond. Im gewöhnlichen Sprachgebrauch sagt man, daß sich der Mond um die Erde drehe (und das tut er auch wirklich), aber man hält es nicht für nötig, die Bewegung der Erde um das Gravitationszentrum in einer Bahn zu erwähnen, die ein genaues Abbild der Bahn des Mondes um die Erde, nur auf $^1/_{82}$ des linearen Maßstabes verkleinert, ist. Es ist jedoch für das Verständnis der Flutkräfte wesentlich, auf diesen Punkt hinzuweisen

Wenn wir von der täglichen Drehung der Erde absehen, können wir sie mit einem Steine vergleichen, der am Ende eines Taues herumgeschleudert wird. Das Tau muß 4700 km lang und im Erdmittelpunkte befestigt sein, und wenn das andere Ende auch nicht an die Erdoberfläche reicht, ist doch das Prinzip ganz dasselbe. Die Spannung des Taues wird bei dem Stein von der Hand des Schleudernden erzeugt; im Falle von Erde und Mond wird das Tau durch die Gravitationsanziehung zwischen den beiden Himmelskörpern ersetzt. Diese Anziehung ist die Resultante aus den Anziehungen, die zwischen den sämtlichen Paaren von Teilchen hervortreten, von denen je das eine dem Monde und das andere der Erde angehört. Es bleibt sich gleich, wenn wir die gesamte Masse des Mondes als in seinem Mittelpunkte konzentriert betrachten, sodaß wir ihn als ein einziges Teilchen ansehen können. Dann ist die Gravitation

zwischen Mond und Erde die Resultante der Anziehung des Mondes auf die einzelnen Teilchen, aus denen die Erde aufgebaut ist.

Die Anziehung des Mondes auf die näher gelegenen Teilchen der Erde ist stärker als die auf die entfernteren, entsprechend dem Gesetze vom umgekehrten Quadrat der Entfernung. Wenn wir die Lage des Teilchens, auf welches die Anziehung das Mittel aus der Anziehung auf sämtliche Teilchen der Erde nach Richtung und Größe ist, in der Erde bestimmen, so finden wir, daß es im Erdmittelpunkte liegt, und daß die Kraft gegen den Mond hin gerichtet ist. Wenn diese mittlere Anziehung auf jedes Teilchen der Erde wirken würde, so würde die Erde gerade in einer Umdrehung mit einer Periode von $27^1/_3$ Tagen in ihrer kleinen Bahn mit einem Halbmesser von 4700 km erhalten werden, und wir würden somit einen vollkommenen Ersatz für das Tau im Falle des im Kreise geschleuderten Steines haben. Aber der Ersatz ist nicht vollkommen, weil die Anziehung auf die näher gelegenen Teilchen größer und jene auf die entfernteren kleiner ist als der Mittelwert; auch besteht keine vollkommene Parallelität zwischen den auf sämtliche Teilchen wirkenden Kräfte. Eben diese Abweichung von der gleichförmigen Intensität und dieses Fehlen der Parallelität geben zur Entstehung der Flutkräfte Anlaß.

Wir wollen die Flutkräfte, die an jenen Teilchen der Erde wirken, welche dem Monde am nächsten bzw. am weitesten von ihm entfernt liegen, eingehender analysieren. Der Abstand des Mondes vom Erdmittelpunkte beträgt in runder Zahl 385000 km und der Halbmesser der Erde 6300 km. Mithin ist die Entfernung des nächsten Teilchens 385000—6300 oder 378700 km und die des entferntesten 385000 + 6300 oder 391300 km. Die Anziehung auf ein Teilchen im Erdmittelpunkte ist nach Intensität und Richtung das Mittel, aber im vorliegenden einfachen Falle spielt das Fehlen der Parallelität nicht mit, weil der Erdmittelpunkt, das nächste und das entfernteste Teilchen alle in einer geraden Linie liegen. Die Anziehung im Erdmittelpunkte muß proportional $\frac{1}{385000^2}$ sein, und auf der näher gelegenen Seite der Erde muß der Ueberschuß der tatsächlichen Anziehung über die mittlere in der Richtung auf den Mond zu proportional $\frac{1}{378700^2} - \frac{1}{385000^2}$ sein. Aehnlich ist auf der entfernteren Seite der Ueberschuß der mittleren Anziehung über die tatsächliche proportional $\frac{1}{385000^2} - \frac{1}{391300^2}$ in der Richtung vom Monde fort. Diese beiden Ueberschüsse bilden die Flutkräfte in diesen beiden Punkten, und man wird finden, daß sie beide nahezu gleich $\frac{2.\ 6300}{385000^3}$ sind, ein Zeichen dafür, daß die Flutkraft sich umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung des fluterregenden Körpers ändert. Dieses letzte Ergebnis läßt sich leichter auf algebraischem Wege beweisen: Bezeichnet r die Entfernung des Mondes und a den Erdhalbmesser, so ist a/r ein kleiner Bruch. Nun ist die mittlere Anziehung proportional $1/r^2$ und die Anziehung am nächstgelegenen Punkte proportional $1/(r-a)^2$, was nahezu gleich $\frac{1}{r^2} + \frac{2a}{r^3}$ ist. Der Ueberschuß beträgt mithin $2a/r^3$. Aehnlich erhalten wir für den entferntesten Punkt $1/(r+a)^2$ nahezu gleich $\frac{1}{r^2} - \frac{2a}{r^2}$, und der Ueberschuß ist derselbe wie zuvor.

Wir wollen nicht versuchen, die Abweichungen vom Mittel an anderen Punkten der Erdoberfläche zu analysieren, weil der Mangel an Parallelität bei den Kräften ebensosehr mitspielt wie der Intensitätsunterschied. Der Leser muß das Ergebnis einer solchen Analyse, wie es in Figur 3

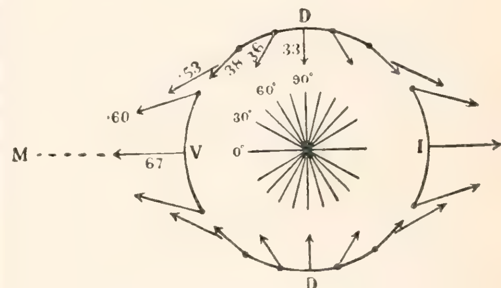


Fig. 3. Fluterregende Kraft.

dargestellt ist, annehmen. Diese Darstellung der fluterregenden Kraft zeigt einen Schnitt durch die Erde in einer durch den Mond und den Erdmittelpunkt gehenden Ebene; wo die Pole und der Aequator liegen, ist für den vorliegenden Zweck einerlei. Der Mond ist weit entfernt in der Richtung M, V ist die Mitte der Erdscheibe, wie sie dem Mann im Monde erscheint, und in I sind die Antipoden dieses Punktes. DD ist der von der Seite gesehene Kreis, an dem für einen Erdbewohner der Mond gerade auf- oder untergeht. Die Pfeile zeigen die Richtungen der Flutkräfte an, und ihre Längen mit den beigesetzten Zahlen

geben die Intensität der Kraft, nach einer willkürlichen Größenskala gemessen, an.

Nach der Figur wird ein winziger Bruchteil des Gewichtes eines bei V oder I auf der Erdoberfläche liegenden Körpers vom Monde getragen, so daß ein Körper an diesen Punkten ein wenig weniger wiegt als das Mittel; ähnlich wiegt auf dem Kreise DD ein Körper ein wenig mehr als das Mittel. Das Weniger in V und I ist doppelt so groß wie das Mehr auf dem Kreise DD. Diese Abweichungen vom Mittelwert sind zu klein, um experimentell gemessen werden zu können, und sie liefern nicht die Teile der Flutkraft, die bei der Erzeugung der Gezeiten wirksam sind. Tatsächlich ist der vertikale Teil der Flutkraft so unbedeutend in seinen Wirkungen, daß der nächste Schritt in der Beweisführung darin besteht, ihn außer acht zu lassen. Ueberall, außer in V, I und DD, ist die Flutkraft, wie ein Mensch sie beobachtet, gegen die Vertikale seines Beobachtungsortes geneigt. Daher besteht im allgemeinen eine Komponente der Flutkraft, die horizontal längs der Erdoberfläche nach irgendeiner Stelle der Windrose wirkt.

Figur 4 zeigt daher perspektivisch die horizontalen Flutkräfte, die nach Unterdrückung der vertikalen Komponenten

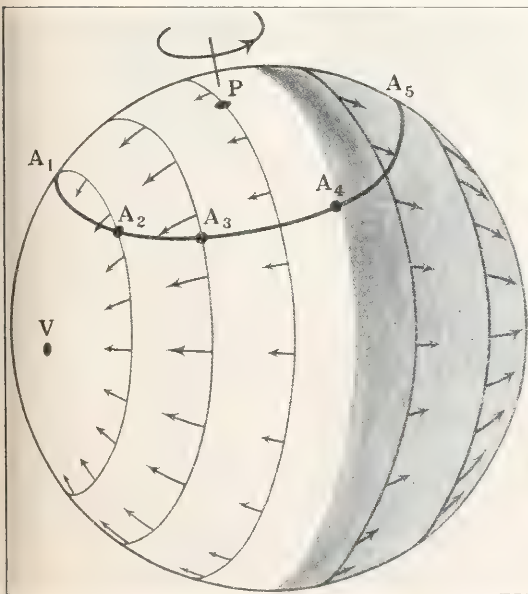


Fig. 4. Horizontale fluterregende Kraft.

übrig bleiben. Der Rand des Schattens ist der Kreis DD, und man sieht V, aber I liegt unsichtbar auf der anderen Seite der Erdkugel. Am Schattenrande und in V sind natürlich keine Pfeile. Der Nordpol P ist jetzt durch einen gekrümmten Pfeil bezeichnet, um die Drehungsrichtung anzugeben, und ein Parallelkreis von der Breite $A_1 \ldots A_5$ zeigt die Stellen, die ein Beobachter, wenn er herumgeführt wird, nacheinander einnimmt. Ein Studium dieser Figur wird den Leser befähigen, im allgemeinen zu verstehen, wie die Flutkraft des Mondes sich im Verlauf einer einzelnen Drehung der Erde gegen den Mond verändert.

Eine ähnliche Figur kann für die Sonne gelten. V wird dann der Punkt, für den die Sonne im Zenit steht, und der Schattenrand wird die Linie des Sonnenunterganges und Sonnenaufganges. Die Intensität der Wirkung der Sonne ist viel geringer als jene des Mondes. Sie ändert sich direkt wie die Masse des fluterregenden Körpers und umgekehrt wie die dritte Potenz seiner Entfernung. Nun ist die Masse der Sonne 25½ Millionen mal so groß wie die des Mondes und ihre Entfernung 389 mal so groß. Da 389^3 gleich 59 Millionen ist, so beträgt die Sonnenkraft $25\frac{1}{2}/59$ oder $^6/_{13}$ oder rund die Hälfte der Mondkraft.

Die tatsächliche Flutkraft in irgendeinem Augenblick findet man, indem man die Mond- und die Sonnenkraft zusammennimmt. Sie wird je nach der Stellung der beiden Himmelskörper in bezug auf die Erde, der Länge und Breite des Beobachtungsortes und der Zeit verschieden sein und läßt sich nur durch mathematische Formeln adäquat ausdrücken.

4. Ablenkung von der Vertikalen. Wenn die feste Erde unnachgiebig wäre, so würde ein Pendel auf der Erdoberfläche von der Vertikalen in der durch die in Figur 4 sichtbaren Pfeile bezeichneten Richtung abgelenkt werden, aber die Ablenkungen würden zu klein sein, um eine Messung zu gestatten. Es ist jedoch eine Modifikation des Pendels erfunden worden, die für den Zweck genügend empfindlich ist. Sie wird als Horizontalpendel bezeichnet und verdankt ihren Erfolg hauptsächlich E. von Rebeur-Paschwitz.

Das Niveau stillen Wassers wird stets senkrecht zur Richtung der Schwerkraft stehen, einerlei ob diese Richtung durch eine winzige Horizontalkraft aus ihrer Mittelrichtung abgelenkt ist, oder nicht. Wenn daher die feste Erde die Flüssigkeit des Wassers besäße, würde es unmöglich sein, die erwähnten Ablenkungen durch irgendwelches noch so empfindliches Pendel festzustellen. Wenn jedoch die Erde nachgibt, aber nicht mit der vollen Flüssigkeit des Wassers, so wird eine gewisse Ablenkung sichtbar sein, aber nicht der volle Betrag. Es folgt somit, daß eine Vergleichung

zwischen den beobachteten Ablenkungen einerseits und den auf Grund der Annahme, daß die Erde absolut starr ist, berechneten andererseits, uns die Möglichkeit liefert, die Größe der elastischen Nachgiebigkeit der festen Erde gegenüber Flutkräften zu ermitteln.

Wir wollen die mehr oder minder erfolgreichen Versuche anderer Beobachter dieser Ablenkungen übergehen und nur auf die Beobachtungen eingehen, die O. Hecker während nahezu 7 Jahren in Potsdam angestellt hat. Wenn man durch geeignete Methoden der Mittelbildung die Wirkungen der Sonne ausschaltet, so werden Heckers Ergebnisse, die aus der Beobachtung eines Horizontalpendelpaares abgeleitet worden sind, durch Figur 5 graphisch dargestellt.

Fig. 5. Zu Potsdam beobachtete Ablenkung von der Vertikalen.

Der Leser denke sich die Sonne beseitigt; er denke sich ferner, vertikal über der Mitte der Figur hänge ein Gewicht an einem Drahte. Er stelle sich nunmehr vor, daß die Flutkraft des Mondes in Wirksamkeit trete, und zwar zunächst unter der Annahme, daß die feste Erde absolut starr sei. Wenn der Mond gerade südlich von Potsdam steht, so findet der Leser, daß die Pendellinse durch die Mondkraft nach dem mit 0^h bezeichneten Punkte auf der äußeren Kurve abgelenkt wird. Das Pendel bewegt sich dann im Sinne des Uhrzeigers längs der Kurve und wird 3 (Mond-) Stunden später an dem mit 3^h bezeichneten Punkte im Westen stehen. Nach weiteren 3 Stunden wird es bei 6^h im Norden stehen, usf. Es wird so den Kreislauf vollenden und in 12 Stunden zu dem mit 12^h bezeichneten Punkte zurückkehren. Das Oval wird demnach im Mondtage zweimal durchlaufen. Dies ist die theoretische Kurve auf der starren Erde.

Zweitens zeigt nun die innere Kurve, was das Pendel in Wirklichkeit tut. Es bewegt sich auf seiner Kurve praktisch in den richtigen Zeiten, aber in kleinerem Maßstabe; die Kurve ist jedoch in der N-S-Richtung stärker abgeplattet, als sie sein sollte, und diese Verzerrung vermag man bislang noch nicht völlig zu erklären.

Der Maßstab der Figur ist so gewählt, daß die Seite jedes der kleinen Quadrate eine Ablenkung der Richtung aus der Vertikalen um $^1/_{500}$ Bogensekunde bezeichnet.

Aus dieser Figur kann man ableiten, daß die Erde gegenüber Flutschwankungen elastisch nachgibt, und zwar ungefähr mit demselben Grade von Freiheit, als wenn sie aus Stahl wäre.

5. Die Gleichgewichtstheorie der Gezeiten. Wenn wir uns denken, daß der Mond allein vorhanden wäre, so bezeichnen die Pfeile in Figur 4 Horizontalkräfte, welche Strömungen im Ozean hervorzubringen streben. Wir wollen die Annahme machen, die sich weit von der Wahrheit entfernt, daß diese Kräfte ihre Lage gegen die Erde beträchtlich lange beibehalten, so daß die ozeanischen Strömungen dauernd fließen, bis das Wasser in der Richtung der Strömung genau so weit gestiegen ist, daß sein Bestreben, unter dem Einflusse der Schwerkraft zurückzufließen, der Flutkraft das Gleichgewicht hält. Dann wird die Strömung aufhören und ein Ruhe- oder Gleichgewichtszustand erreicht worden sein, aber die Oberfläche des Ozeans wird zu einer ovalen oder ellipsoidalen Gestalt verzerrt worden sein, deren größte Achse nach dem Monde hinweist, und die einen Kreisschnitt senkrecht zu dieser Achse aufweist.

Das Ergebnis ist in Figur 6 dargestellt. Hier ist die Welt in 2 Hemisphären mit 15° auseinander liegenden Breitenkreisen abgebildet. Der Mond ist im Zenit in der Mitte der östlichen Hemisphäre unter 15° nördlicher Deklination oder Erdbreite angenommen. Die Antipoden dieses Punktes befinden sich unter 15° südlicher Breite auf der westlichen Hemisphäre. Diese beiden Punkte sind die Punkte V und I der Figur 3, auf welche die strömungserregenden Pfeile hin gerichtet sind. Rund um diese Punkte sind Kreise in der Weise gezogen, daß wenn die Elevation an den beiden Zentralpunkten in willkürlichem Maßstabe zu 2 gemessen wird, sie auf diesen Kreisen nacheinander 1½, 1, ½, 0, — ½, — 1 mißt, wobei die beiden letztgenannten Größen Depressionen sind. Die Elevationen 1½, 1, ½ sind durch eng punktierte Linien bezeichnet, die Linie 0 durch eine Kette von Punkten und Strichen, und die Depressionen durch gestrichelte Linien. Der Kreis — 1, von dem in jeder Hemisphäre die Hälfte erscheint, liegt dort,

wo der Mond am Horizont steht. Diese Karte ist in der Tat praktisch eine Wiedergabe der perspektivischen Figur 4.

Wir wollen überlegen, was ein Mensch beobachten würde, wenn er von der Erde auf irgendeinem Parallelkreise, beispielsweise auf dem nördlichen Breitenkreise von 30°, mitgeführt wird. Da der Mond über der östlichen Hemisphäre steht, so geht er gerade unter, wenn unser Beobachter zuerst am linken Rande der westlichen Halbkugel erscheint. Da der Mond untergeht, so ist N.W., und die Höhe wird nach unserem Maßstabe zu — 1 gemessen. Das Wasser steigt dann, und es ist H.W., gemessen zu ½, wenn er die Mitte der Hemisphäre erreicht. Die Höhe von N.W. bis H.W. beträgt daher 1½, und es ist gut, zu bemerken, daß die Höhen nicht von mittlerem Meeresniveau an gemessen werden.

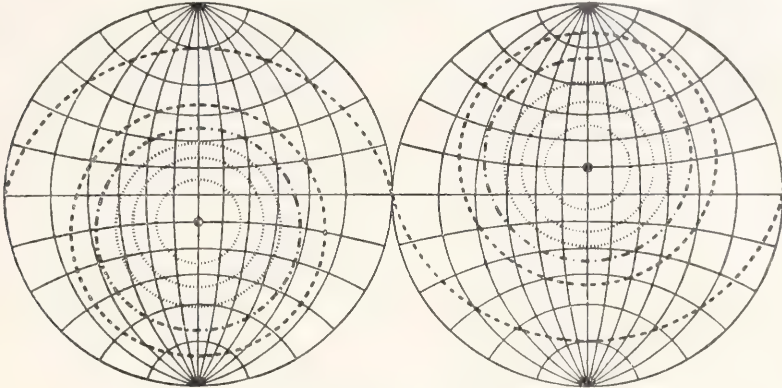


Fig. 6. Karte der Gleichgewichtsgezeiten.

Das Wasser fällt dann, und kurz, ehe der Beobachter die westliche Hemisphäre verläßt, ist N.W. erreicht, und zwar wiederum mit der durch — 1 bezeichneten Depression. In der Mitte der östlichen Hemisphäre wird H.W. erreicht, aber dieses Mal können wir die Höhe zu $1^4/_5$ schätzen, so daß die Höhe von N.W. zu H. W. $2^4/_5$ beträgt. Dann fällt das Wasser wieder auf N.W., und der Kreislauf ist vollendet.

Der Unterschied zwischen den aufeinanderfolgenden Höhen, 1½ gegenüber $2^4/_5$, veranschaulicht die tägliche Ungleichheit, die in der Flutkurve für Bombay, Figur 2, zu sehen war.

Der Leser möge sich überlegen, was der Beobachter unter irgendeinem anderen Breitengrade wahrnehmen würde, und möge sich ferner den Mond mit den zu ihm gehörigen Kreisen noch weiter nach Norden, oder näher an den Aequator, oder südlich vom Aequator verschoben denken.

Die eine Hemisphäre ist die Umkehrung der anderen, und der Unterschied zwischen ihnen ist es eben, der die tägliche Ungleichheit hervorruft. Wenn indessen der Mond auf dem Aequator stehen würde, so würden die Hemisphären gleich sein. Die tägliche Ungleichheit verschwindet somit, wenn der Mond durch den Aequator geht. Dies geschieht alle vierzehn Tage einmal, und mitten zwischen diesen Punkten, wenn die Deklination des Mondes am größten ist, ist die tägliche Ungleichheit am größten.

Eine ähnliche Figur würde die Sonnengezeiten liefern, und die Summe beider würde die gesamte Gezeit nach der Gleichgewichtstheorie liefern.

Obschon sich die Theorie auf eine unbefriedigende Hypothese stützt, ist sie doch bis zu einem gewissen Punkte sehr erfolgreich. Sie beschreibt nämlich genau die allgemeine Natur der Phänomene. Sie vermag indessen keine befriedigende Erklärung für die Zeiten des Auftretens von H.W. und N.W. zu geben, denn es würde scheinen, daß H.W. für einen Beobachter auf der nördlichen Hemisphäre stets dann auftreten müßte, wenn der Mond genau südlich über oder genau nördlich unter dem Horizont steht, und das ist beinahe so verkehrt wie nur irgend möglich.

6. Die dynamische Theorie der Gezeiten. Die Hypothese, auf welche sich die Gleichgewichtstheorie gründet, ist offenbar falsch, und das Problem der Gezeiten ist im wesentlichen ein Problem der Flüssigkeitsbewegung.

Wir wollen den einfachen Fall annehmen, daß der Mond allein sich im Aequator bewege und der Ozean auf einen äquatorialen Kanal von gleichförmiger Tiefe und Breite beschränkt sei. Der Umfang des Kanales beträgt 40000 km, und die beiden Punkte, nach denen die Flutkräfte gerichtet sind, liegen 20000 km auseinander, und zwar der eine unter dem Monde, der andere bei den Antipoden. Die beiden Punkte bewegen sich relativ zur Erdoberfläche mit einer Ge-

schwindigkeit von 1610 km in der Stunde, so daß sie einen vollen Umlauf um die Erde in $24^h 50\frac{1}{2}^m$, der Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Monddurchgängen über irgendeinem gegebenen Orte, vollenden. Es ist nun klar, daß, einerlei, welcher Natur die Flutschwankungen sind, der Abstand von Berg zu Berg der Flutwellen 20000 km und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 1610 km in der Stunde betragen muß.

Diese Tatsachen sind von der Tiefe des Kanals unabhängig; wir wissen aber, daß wenn durch ein Erdbeben eine lange Welle in dem Kanal erzeugt werden würde, diese mit einer Geschwindigkeit wandern würde, die proportional der Quadratwurzel aus der Wassertiefe wäre. Wenn die Tiefe 22 km betragen würde, so würde die Geschwindigkeit einer solchen „freien" Welle 1610 km in der Stunde betragen, und wenn der Kanal $5^1/_2$ km tief wäre, so würde die Geschwindigkeit 805 km in der Stunde betragen. Die Tiefe von 22 km für den äquatorialen Kanal hat offenbar in der Theorie eine kritische Bedeutung, weil bei ihr jede in dem Kanal erzeugte lange Welle gerade mit dem Monde Schritt halten würde. Nun strebt die Flutkraft des Mondes stets, Wellen zu erzeugen, und in diesem Falle wird jede irgendwie erzeugte Welle, abgesehen von der Reibung, gerade mit dem Monde Schritt halten. Es ist somit verständlich, daß die Flutwelle in einem solchen Kanal eine ungeheure Höhe haben würde, aber glücklicherweise ist es nicht nötig, dieses besondere Problem in allen Einzelheiten zu erörtern. Wir können jedoch sehen, daß eine durch die Flutkräfte erzeugte Welle hinter dem Monde zurück zu bleiben, oder ihn zu überholen streben wird, je nachdem, ob die Tiefe kleiner oder größer ist als 22 km.

Es würde sehr schwierig sein, festzustellen, was geschehen würde, wenn das Wasser in dem Kanal in Ruhe wäre und der Mond dann beginnen würde, Flutkraft an ihm auszuüben. Es würde lange Zeit starke turbulente Bewegung herrschen, aber schließlich würde die unendlich kleine Flüssigkeitsreibung die Bewegung auf einen stetigen Zustand reduzieren, und nur diesen Endzustand gilt es zu bestimmen. Die mathematische Diskussion des Problems lehrt, daß für größere Tiefen als 22 km zwei Wellen im Kanalkreise vorhanden sein würde, und daß deren beide Kämme in den zwei Punkten liegen würden, auf welche die Flutkräfte hin gerichtet sind. In diesem Falle würde also die Lage der Kämme mit den Angaben der Gleichgewichtstheorie übereinstimmen. Eine solche Gezeit nennt man „direkt", weil die Kämme in ihrer Lage mit den Angriffspunkten der Flutkraft übereinstimmen.

Wenn andererseits der Kanal seichter wäre als 22 km, so würden die Täler der beiden Wellen dorthin fallen, wo im vorigen Falle die Berge lagen. Dann nennt man die Welle „indirekt", weil die Täler an die Stelle der Berge treten und die Anordnung den Angriffspunkten der Flutkraft diametral entgegengesetzt ist.

Die wirklichen Ozeane sind viel seichter als 22 km, und wenn ein Ozean den Aequator umgürten würde, so würden seine Gezeiten umgekehrt sein und unter dem Monde und ihm gegenüber N.W. zeigen; mit anderen Worten: die Eintrittszeit würde $6^h\ 13^m$ sein, statt 9^h, wie nach der Gleichgewichtstheorie.

Wir wollen jetzt — immer noch bei bewegtem Monde — einen Kanal rings um die Erde unter 60° Breite, mithin also mit einem Umfange von 20000 km, betrachten. Die Flutwelle muß auch jetzt noch ihren Umlauf in $24^h\ 50\frac{1}{2}^m$ vollenden, und daher braucht ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit jetzt nur 805 km in der Stunde zu betragen. In diesem Falle ist die kritische Wassertiefe, die einer Erdbebenwelle gestatten wird, mit dem Monde Schritt zu halten, $5\frac{1}{2}$ km. Hinsichtlich „direkter" Flutwelle und deren Umkehrung gilt dieselbe Ueberlegung wie zuvor, und wir sehen folgendes: Wenn auf der Erde zwei Kanäle von 10 km Tiefe vorhanden wären, von denen der eine auf dem Aequator belegen wäre, der andere unter 60° Breite, so würden die Gezeiten am Aequator verkehrt und unter 60° Breite direkt sein.

Nunmehr wollen wir annehmen, die ganze Erde sei in einer Tiefe von 10 km vom Meere bedeckt, aber durch Scheidewände in Kanäle geteilt, die längs Breitenkreisen fließen. Es ist klar, daß in diesem Falle die Gezeiten in den Aequatorialgebieten verkehrt und in den Polargebieten direkt sein würden, und daß unter einer gewissen dazwischen liegenden Breite, wo eine Erdbebenwelle gerade mit dem Monde Schritt halten würde, die Gezeiten sehr groß sein würden.

Auf den entgegengesetzten Seiten irgendeiner Scheidewand zwischen zwei solchen Kanälen kann die Wellenbewegung nicht genau dieselbe sein; wenn also die Scheidewand entfernt werden würde, so würde das Wasser an einigen Stellen nach Süden und an anderen nach Norden fließen. Gerade unter den Breiten, wo die Gezeitenwelle groß ist, muß diese Tendenz zu einer nordwärts und südwärts gerichteten Strömung am stärksten ausgeprägt sein.

Das Problem, daß uns durch die angenommene Vernichtung der Scheidewände entgegentritt, ist ein sehr schwieriges und läßt sich nicht durch allgemeine Ueberlegungen lösen. Es ist zuerst von Laplace gelöst worden. Laplace zeigte, daß, während die

Flutwellen in dem Kanalsystem unter gewissen mittleren Breiten sehr hoch sein würden, die Beseitigung der Scheidewände das Steigen und Fallen des Wassers vernichten wird, obgleich noch Flutströmungen vorhanden sein werden. Aus der Lösung von Laplace geht weiter hervor, daß auf einem in gleichförmiger Höhe vom Meere bedeckten Planeten die Gezeiten in den Aequatorialgebieten verkehrt und in den Polargebieten direkt sind, wie bei dem Kanalsystem, daß aber unter einer gewissen mittleren Breite das Steigen und Fallen der Gezeiten verschwindet.

Bisher haben wir vorausgesetzt, daß der Mond über dem Aequator stehe; wenn er aber eine nördliche oder südliche Deklination hat, so sind die Flutkräfte in den beiden Hälften einer einzigen Erdumdrehung voneinander verschieden. Es scheint unmöglich, diese Komplikation durch die Betrachtung der Wellenbewegung in Kanälen zu behandeln, aber wir können wenigstens sehen, daß zwei aufeinander folgende Wellenberge, die an einem Beobachter unter einem gegebenen Breitengrade vorüberziehen, das Bestreben haben werden, ungleich hoch zu sein. Die Lösung von Laplace zeigt, daß, wenn der Ozean an den Polen tiefer ist als am Aequator, die Gleichgewichtstheorie in ihren Angaben darüber recht hat, welche der beiden Flutschwingungen die größere ist; mit anderen Worten: die tägliche Ungleichheit ist direkt. Wenn hingegen das Meer an den Polen seichter ist, so ergibt sich, daß die Gezeit, die nach den Angaben der Gleichgewichtstheorie die größere sein würde, tatsächlich die kleinere ist, sodaß die tägliche Ungleichheit umgekehrt ist. Wenn nun der Ozean überall gleich tief ist, so besteht keine tägliche Ungleichheit in der Höhe, weil die Gezeit nicht gleichzeitig direkt und verkehrt sein kann. Es bleiben indessen gewisse Flutströmungen übrig, die so angeordnet sind, daß die Höhen aufeinander folgender H.W. und N.W. einander gleich sind, trotz der Verschiedenheit zwischen den Kräften in aufeinander folgenden Schwingungen.

Da es den Mathematikern bisher nicht gelungen ist, das Problem der Gezeiten zu lösen, wenn die Tiefe des Ozeans unter verschiedenen Längen verschieden ist, oder wenn eine Landschranke vorhanden ist, so könnte es den Anschein haben, als ob die theoretische Diskussion der Gezeiten unmöglich wäre. Wir werden aber sehen, daß dies nicht der Fall ist.

7. Die Methode zur Diskussion der ozeanischen Gezeiten. Wir wollen den einfachen Fall eines äquatorialen Mondes und eines von einem äquatorialen Kanal begrenzten Ozeans, der aber nicht notwendig gleichmäßig tief zu sein braucht, betrachten. Die Eintrittszeiten der Gezeiten irgendeines Mondtages von $24^h\ 50^m$ werden genau dieselben sein wie die allerfrüheren und folgenden Mondtage. Wenn daher ein irgendwo aufgestellter Beobachter die Gezeiten an irgendeinem Tage beobachten würde, so würde er wissen, was an allen folgenden Tagen an diesem Orte geschehen würde. Diese Ueberlegung enthält nichts, was uns zwingt, anzunehmen, daß das Wasser, sei es äquatorial oder anderweitig, auf Kanäle beschränkt ist, oder daß keine Landschranken vorhanden sind. Der Ozean kann so sein, wie er auf der Erdoberfläche tatsächlich ist, und die wesentlichen Bedingungen für die Gleichförmigkeit der Erfahrung Tag für Tag sind die, daß der Mond sich immer im Aequator und in konstanter Entfernung von der Erde bewegen, und daß die Sonne nicht vorhanden sein soll. Der Beobachter möge das Meer einen einzigen Tag lang beobachten und aufzeichnen, wie viele Stunden nach dem Durchgange des Mondes durch seinen Meridian H.W. auftritt, und er möge ferner die Steighöhe des Wassers über das mittlere Meeresniveau bei H.W. und die gleiche Depression bei N.W. verzeichnen. Das Intervall und die Höhe sind zwei nur für den Beobachtungsort gültige Größen, Flutkonstanten genannt, welche den Beobachter in den Stand setzen, die Flut für alle Zeiten vorauszusagen.

Wenn die Sonne allein vorhanden wäre, würden zwei weitere Konstanten die Möglichkeit liefern, die Sonnengezeiten für alle Zeiten vorauszusagen.

Dieselbe Ueberlegung würde für jeden Trabanten gelten, vorausgesetzt, daß seine Entfernung von der Erde immer dieselbe wäre, und daß er sich auf einer Bahn längs des Aequators oder parallel dazu bewegte: ein Paar Flutkonstanten, die für diesen Trabanten und für den Beobachtungsort gültig wären, würden die Möglichkeit zur Voraussage hinsichtlich eben dieses Trabanten liefern.

Aber der wirkliche Mond und die wirkliche Sonne bestehen nebeneinander und bewegen sich nicht im Aequator in gleichmäßigen Entfernungen von der Erde. Dennoch ist es möglich, ein System idealer Trabanten zu ersinnen, von denen jeder den gestellten Bedingungen genügt, so daß die Summe aller Flutkräfte die von der wirklichen Sonne und dem wirklichen Monde herrührenden Flutkräfte ersetzt. Wenn auch eine unendliche Anzahl solcher idealer Trabanten für einen vollkommenen Ersatz erforderlich sein würde, so ist doch die Darstellung, wie sie durch etwa ein Dutzend gegeben wird, hinreichend genau. Die Längen der Tage, die den einzelnen Trabanten zukommen, sind alle voneinander verschieden, und die genauen Zeiten, zu denen jeder von ihnen

durch den Meridian des Beobachtungsortes geht, lassen sich durch die Theorie bestimmen. Der äquatoriale Mond und die äquatoriale Sonne, von denen vorhin die Rede war, sind zwei von diesen Trabanten, und ihre Tageslängen waren $24^h\ 50\frac{1}{2}^m$ bezw. $24^h\ 0^m$.

Wenn irgendein idealer Trabant allein vorhanden wäre, so würde eine eintägige Beobachtung der Gezeiten ein Paar Flutkonstanten ergeben und die Voraussage hinsichtlich dieses Trabanten für alle Zeiten liefern. Wenn wir dann nacheinander sämtliche Trabanten bis auf einen beseitigen könnten, so würden sich nacheinander sämtliche Partialgezeiten bestimmen lassen, und deren Summe würde die wirkliche Gezeit ergeben.

Aus der tatsächlichen Flutkurve lassen sich Ergebnisse ableiten, die mit den einzelnen Ausschaltungen der Trabanten äquivalent sind. Die Flutkurve möge in Längen zerlegt werden, die irgendeinen der Spezialtage darstellen, und jeder solcher Tag sei wiederum in die zugehörigen 24 Spezialstunden 0, 1, 2... 23 unterteilt. Dann möge die Wasserhöhe zu jeder dieser Spezialstunden während der Beobachtungsperiode gemessen werden und das Mittel der Höhen jedesmal um 0^h, um 1^h, um 2^h usf. bestimmt werden. So erhalten wir 24 Zahlen, welche die Flutschwingungen eines einzelnen Tages darstellen, wie sie von diesem Trabanten allein herrühren.

Die idealen Trabanten und ihre Durchgangszeiten sind aus der Theorie abgeleitet, aber die von dem einzelnen Trabanten herrührenden Flutschwingungen sind aus der Beobachtung abgeleitet. Mithin sind Theorie und Beobachtung vereinigt.

Es würde scheinen, als wären die arithmetischen Operationen von unausführbarem Umfange, aber die Mathematiker haben Abkürzungen ersonnen, durch die das Ganze auf handliche Verhältnisse zurückgeführt wird. Wir wollen indessen diese technischen Einzelheiten nicht erörtern.

Dieses Verfahren zur Behandlung der Gezeiten nennt man harmonische Analyse. Es mag komplizierter erscheinen als die Behandlung mit Hilfe von Kurven und späteren Korrektionen, wie sie im Abschnitt 1 skizziert wurde, aber die Einfachheit des früheren Verfahrens ist nur eine scheinbare, denn es wird immer komplizierter, je größere Genauigkeit man anstrebt. Das harmonische Verfahren hingegen ist vollkommen gleichmäßig, größere Genauigkeit läßt sich immer durch Hinzufügen weiterer idealer Trabanten erzielen, und dieses Verfahren ist bei allen neueren Arbeiten über die Gezeiten angenommen worden.

8. Gezeitentafeln. Die aus der Beobachtung in irgendeinem Hafen abgeleiteten Flutkonstanten ermöglichen es, eine Reihe partialer Flutkurven zu zeichnen, welche die den einzelnen idealen Trabanten zukommenden Gezeiten darstellen, und man kennt die Lage der Berge und Täler in bezug auf die Zeit, zu welcher der Trabant durch den Meridian des Beobachtungsortes geht. Da die Ortszeiten dieser Durchgänge am Beobachtungsorte am ersten Tage, für den die Voraussage verlangt wird, bekannt sind, so kann man die partialen Flutkurven für diesen ersten Tag richtig ansetzen, und sie bleiben dann für alle Zukunft richtig. In irgendeinem späteren Zeitmoment kann man die Summe aller Partialhöhen bilden, von denen einige positiv und andere negativ sind, und man erhält auf diese Weise die tatsächliche Meereshöhe, bezogen auf das mittlere Meeresniveau. Hierzu muß man die Höhe des mittleren Meeresniveaus über irgendeinem gewählten Nullniveau addieren, und man erhält somit eine Voraussage.

In der Praxis zeichnet man die partialen Flutkurven nicht, sondern man wählt gleichwertige arithmetische Operationen. Die Synthese von Partialwellen bleibt indessen immer noch sehr mühsam. Um dieser schwierigen Arbeit zu begegnen, erfand Lord Kelvin im Jahre 1872 ein Instrument zur Voraussage der Gezeiten, welches die Synthese mechanisch bewerkstelligt. Dieses Instrument zeichnet eine synthetische Flutkurve für ein ganzes Jahr in 2 bis 3 Stunden, und die Messung und Tabellierung liefert dann hinterher eine Gezeitentafel oder Fluttabelle der Zeiten und der Höhen von H.W. und N.W. für den betreffenden Ort. Nach diesem oder einem anderen Verfahren berechnete Gezeitentafeln werden für alle wichtigen Häfen 1 bis 2 Jahre im voraus veröffentlicht.

Gezeitentafeln können auf keine Genauigkeit Anspruch erheben, die mit jener einer astronomischen Tagesbestimmung vergleichbar wäre, weil Schwankungen des Barometerdruckes und Wind beträchtliche Störungen hervorrufen, zumal in stürmischen Breiten. Immerhin sind die Voraussagen in den Tropen sehr gut und anderswo für die Zwecke der Schiffahrt ausreichend. Beispielsweise waren im Jahre 1897 zu Portsmouth, trotzdem die Voraussagen nicht nach dem harmonischen Verfahren hergestellt worden waren und vermutlich verbessert werden könnten, von 177 aufeinander folgenden H.W. die Zeiten in 119 Fällen bis auf 10 Minuten und die Höhen in 147 Fällen bis auf 1 Fuß richtig. Die Höhe der Springflut beträgt in Portsmouth 13 Fuß 9 Inch.

9. Flutreibung. Wahrscheinlich ist die Erde einmal ganz oder teilweise geschmolzen gewesen, und die zähe Masse, aus der sie be-

stand, muß gezeitenartige Schwingungen ausgeführt haben, die aber der Reibung unterlagen.

Der innere Kreis in Figur 7 stelle die Erde dar, die im angedeuteten Sinne kreisen möge, und der äußere Kreis die Mondbahn. Wir

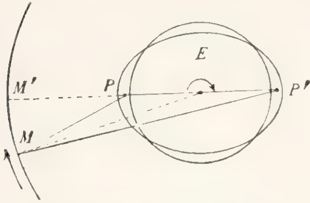


Fig. 7. Durch Reibung verzögerte Gezeit.

nehmen zunächst an, daß keine Flüssigkeitsreibung vorhanden sei, und M′ möge der Mond sein; dann wird die Erde zur Gestalt PP′ verzerrt werden. Unter dem Einflusse der Reibung aber werden die Flutprotuberanzen durch die Erddrehung über ihren eigentlichen Ort hinweg geführt werden, und wir können dieselbe Figur für diesen Fall verwenden, wenn wir den Mond nach M zurücksetzen. Die beiden Körper werden dann immer ihre Stellung zueinander und die durch M, P, P′ angegebene Gestalt beibehalten.

Der Kürze halber können wir die Flutprotuberanzen durch zwei gleiche Teilchen P, P′ ersetzen. Da nun der Mond M das Teilchen P stärker anzieht als P′, und da die Anziehung auf P die Erddrehung zu verlangsamen strebt, während jene auf P′ sie zu beschleunigen strebt, so ergibt sich, daß die resultierende Wirkung eine Verzögerung ist.

Durch eine ähnliche Ueberlegung wie die im Abschnitt 4 angegebene ergibt sich, daß der Unterschied zwischen der Anziehung auf P und jener auf P′ sich umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung zwischen Mond und Erde ändert. Aber die Massen von P und P′, welche die Höhe der Gezeiten darstellen, ändern sich ebenfalls umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung, und daher wird sich die Flutreibung umgekehrt wie die sechste Potenz der Entfernung ändern. Wenn sich also der Mond in der Hälfte seiner jetzigen Entfernung befände, so würde die Flutreibung 64mal so groß sein.

Da Wirkung und Gegenwirkung entgegengesetzt gleich sind, so ist die Gegenwirkung, die der verzögernden Wirkung auf die Erde entspricht, eine Kraft, die den Mond zu beschleunigen strebt. Unter dem Einfluß dieser Beschleunigung wird sich der Mond in einer Spirale mit langsam wachsendem Halbmesser bewegen. In einer solchen Spirale erfolgt die Bewegung nicht genau unter rechtem Winkel zum Radius, und daher wirkt eine kleine Komponente der zentralen Gravitationsanziehung gegen den Erdmittelpunkt in dem Sinne, daß sie die Geschwindigkeit des Mondes verzögert. Es besteht also ein Kampf zwischen der von der Anziehung der Flutprotuberanzen herrührenden Beschleunigung und der von der Zentralkraft herrührenden Verzögerung. Es scheint, daß die Verzögerung die mächtigere ist, und daß der Mond sich langsamer bewegen wird, aber in immer zunehmendem Abstande von der Erde. Auch die Periode des Mondumlaufes um die Erde, oder der Monat, nimmt an Länge zu. Wir haben bereits gesehen, daß die Drehung der Erde verzögert wird, somit nehmen also sowohl der Tag als auch der Monat an Länge zu.

Die Anzahl der Umdrehungen der Erde um ihre Achse, während der Mond seine Bahn am Himmel vollendet, ist die Anzahl der Tage im Monat. Diese Zahl wird entweder abnehmen oder zunehmen, je nachdem, ob die Schnelligkeit der Verlängerung des Tages größer oder kleiner ist als die des Monats. Wenn wir in die Zukunft blicken, so werden beide länger, aber wir finden, daß die Anzahl der Tage im Monat beständig abnimmt, bis nur noch ein Tag im Monat ist. Das bedeutet, daß der Mond dann immer derselben Erdseite zugekehrt sein wird und sich so bewegen wird, als ob er durch eine feste Stange mit der Erde verbunden wäre. Wenn diese Konfiguration erreicht ist, ist die Bewegung sehr langsam, denn die gemeinsame Umdrehung der beiden Himmelskörper wird ungefähr 55 unserer jetzigen Tage in Anspruch nehmen.

Da in der Zukunft die Anzahl der Tage im Monat abnimmt, so nimmt diese Zahl zu, wenn wir in der Zeit zurück blicken, und bei diesem Rückblick werden sowohl die Tage als auch die Monate kürzer. Aber die Zunahme der Zahl der Tage im Monat dauert nur eine verhältnismäßig kurze Zeit an, nämlich bis zu der Zeit, da 29 Tage im Monat enthalten waren statt unserer heutigen $27^1/_3$ Tage. In weiter entfernter Vergangenheit finden wir die Anzahl der Tage wieder abnehmend, bis wir eine Zeit erreichen, da nur ein Tag im Monat vorhanden war. Da aber, wenn wir zurück blicken, die absoluten Längen des Tages und des Monats immer kürzer werden, so ergibt sich, daß wenn dieser Anfangszustand erreicht ist, die gemeinsame Periode der beiden Himmelskörper sehr kurz ist, nämlich etwa 4 bis 6 unserer jetzigen Stunden. Bei dieser Konfiguration ist der Mond wiederum derselben Seite der Erde zugekehrt, und die beiden Körper kreisen wieder, als ob sie aneinander befestigt wären. Wenn wir also die Geschichte im ganzen betrachten, so finden wir eine Identität zwischen Tag und Monat sowohl am Anfang als auch am Ende; aber der Anfangszustand unter-

scheidet sich in einer wichtigen Hinsicht vom Endzustand, nämlich darin, daß er unbeständig ist, während der Endzustand beständig ist.

Wenn der Mond sich in einer Periode von 4 bis 6 Stunden um die Erde drehen sollte, so müßte er die Erdoberfläche beinahe berühren und es hat sich ergeben, daß er bei dieser anfänglichen Konfiguration keine Bewegung relativ zur Erdoberfläche besaß. Somit zeigt diese Untersuchung, daß die junge Erde sich in zwei Teile geteilt hat, und daß der kleinere Teil, der Mond, durch Flutreibung in seine jetzige Bahn fortgestoßen wurde.

Bei der vollständigen Erörterung dieses Problemes muß man notwendig die Zeit betrachten, die erforderlich ist, um die angedeuteten Veränderungen zu bewerkstelligen. Wir würden auch die Wirkungen der Flutreibung auf die Exzentrizität der Mondbahn und auf die Neigung der Ekliptik, sowie die Wirkungen der solaren Flutreibung zu berücksichtigen haben. Diese Punkte wollen wir hier aber nicht erörtern.

Wir haben festgestellt, daß die Ueberlegung auf Erde und Mond anwendbar ist; sie wird aber auch für jeden beliebigen Planeten und Trabanten, oder für ein Paar Doppelsterne gültig sein. In manchen derartigen Fällen mag die Wirkung der Flutreibung sehr bedeutend gewesen sein, in anderen Fällen kann sie es nicht gewesen sein; aber das berührt die Richtigkeit der Theorie nicht, die nur auf fundamentalen mechanischen Prinzipien beruht. In welchem Maße die Flutreibung in der Kosmogonie von Bedeutung gewesen ist, muß natürlich unbekannt bleiben; es scheint aber, daß sie starken Anspruch darauf hat, eine Erklärung der Hauptzüge der Geschichte von Mond und Erde zu liefern

Literatur. ***G. B. Airy***, *Tides and Waves. Encyclop. Metropol. London 1845.* — ***G. H. Darwin***, *Tides. Encyclopaedia Britannica, Cambridge 1911 und Scientific Papers* 1, 2, 4, *Cambridge 1907 bis 1911.* — ***S. Günther***, *Handbuch der Geophysik. Stuttgart 1899.* — ***S. S. Hough und G. H. Darwin***, *Bewegung der Hydrosphäre. Encykl. d. Math. Wiss.*, 6, *Leipzig 1908; englisch in Darwins Scientific Papers* 4. — ***R. A. Harris***, *Manual of Tides*, 1, 2, 3, 4; *Appendices to Reports of U. S. Coast and Geodetic Survey. Washington 1897 bis 1902.* — ***H. Lamb***, *Hydrodynamics, Cambridge 1906; deutsch, Leipzig 1907.* — ***M. Lévy***, *Leçons sur la Théorie des Marées, première partie. Paris 1895. Der zweite Teil ist nicht veröffentlicht worden.* — ***H. Poincaré***, *Théorie des Marées. Paris 1910.* — ***W. Thomson und P. G. Tait***, *Natural Philosophy*, 1, 2. *Cambridge 1883. Neudruck 1912 oder 1913.*

Populäre Werke: ***G. H. Darwin***, *Tides and kindred phenomena in the Solar System. 3rd ed., London 1911; deutsch: Ebbe und Flut usw., Leipzig 1911 (auch italienisch [Turin] und ungarisch [Budapest] erschienen).* — ***Lord Kelvin (W. Thomson)***, *Lectures and Addresses*, 3. *London 1911.*

G. H. Darwin.

Gibbs

Josiah Willard.

Geboren am 11. Februar 1839 in New Haven, gestorben am 28. April 1903 ebenda. Er war der Sohn eines Theologieprofessors, studierte am dortigen Yale-College und später in Paris, Berlin, Heidelberg, ging 1869 in seine Heimat zurück und wurde 1871 Professor der mathematischen Physik am Yale-College. Gibbs bearbeitete zunächst thermodynamische Probleme, wandte sich später vorzugsweise der physikalischen Chemie zu, die ihm grundlegende Untersuchungen verdankt. 1876 veröffentlichte er eine Abhandlung über das Gleichgewicht heterogener Systeme, die neben der Grundlage auch zahlreiche Anwendungen gab; das Jahr 1878 brachte die Aufstellung der Phasenregel und die Ableitung der Kristallbildung aus den Kapillarverhältnissen ihrer Lösungen.

Literatur. ***H. L. Chatelier***, *J. Willard G. sa vie et son oeuvre. Rev. gén. d. sc.* 14, *S. 644, 1903;* — *J. Willard G., Nature* 68, *S. 11, 1903.*

E. Drude.

Gibbs

Wolcott.

Geboren am 21. Februar 1822 zu New York, gestorben 9. Dezember 1908 in Newport, einer alten amerikanischen Familie entstammend, hat sich Gibbs meist der Mineralchemie gewidmet, der er als Schüler von Rammelsberg und von Heinrich Rose zugeführt worden war. Seine weitere chemische Ausbildung verdankte er namentlich Liebig, sowie dem Aufenthalte in Paris, wo er Vorlesungen bei Laurent, Regnault und Dumas hörte. Als Lehrer war er in New York und in Cambridge an der Harvard-Universität erfolgreich tätig. Von seinen fast nur dem Gebiete der anorganischen Chemie angehörenden Untersuchungen sind die über Kobalt-Ammoniak-Verbindungen, über Platinmetalle und über komplexe Säuren von besonderer Wichtigkeit. Ferner hat sich Gibbs der Ausarbeitung bedeutsamer analytischer Methoden z. B. Trennung seltener Erden und anderen gewidmet. Alle seine Untersuchungen, von denen die ersten mit Genth zusammen ausgeführt sind, tragen das Gepräge großer Gründlichkeit und scharfer Beobachtung. Sie sind zum großen Teil im American Journal of Arts and Sciences veröffentlicht. Ueber sein Leben und Wirken berichtet ein ausführlicher Nekrolog von Th. W. Richards in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 42, 5037.

E. von Meyer.

Gifte.

1. Begriff der Gifte. 2. Geschichtliches. 3. Die Hauptgifte: a) Einfache chemische Verbindungen, unorganische und organische Gifte. b) Pflanzengifte. c) Tiergifte. d) Bakteriengifte. 4. Vergiftungsgelegenheiten. 5. Messung der Giftwirkungen. 6. Wirkungsmechanismus. 7. Reaktionserscheinungen des Organismus und Schicksal der Gifte im Tierkörper. Verlauf der Vergiftung. 8. Behandlung der Vergiftungen. 9. Nachweis der Gifte. 10. Praktische Anwendungen der Gifte (Arzneimittel).

1. Begriff der Gifte. Gift heißt jeder chemische Stoff, der auf lebende Organismen schädlich wirkt. Die Hauptmerkmale des Begriffs eines giftigen Agens sind also: a) chemische Natur und b) schädliche Wirkung auf Lebewesen. Es gibt eine große Anzahl derartiger Stoffe, die jedoch in ihrer Giftwirkung voneinander stark abweichen. Die Abweichungen betreffen namentlich den Grad ihrer Giftigkeit, der so stark sein kann, daß der Tod in kurzer Zeit erfolgt, oder aber nur eine geringe vorübergehende Gesundheitsstörung zur Folge hat.

Absolute (unbedingte) Gifte wurden die Stoffe genannt, die immer in jeder auch der geringsten Gabe den Tod oder wenigstens Schaden herbeiführen; relative Gifte waren dagegen diejenigen, deren schädliche Wirkung von der Größe der Gabe und anderen Bedingungen mit bestimmt wird und die deswegen zu arzneilichen Zwecken gebraucht zu werden vermögen.

Die moderne Wissenschaft kennt fast nur relative Gifte.

Die Herkunft der Gifte liegt meistens außerhalb der affizierten Organismen (Außengifte); sie gelangen dann ins Innere des vergifteten Lebewesens auf verschiedenen Wegen (s. unten 7b „Einführungswege"). Die moderne Wissenschaft hat jedoch gezeigt, daß auch im Innern des Körpers Gifte entstehen können (innere Gifte), und zwar sowohl als Produkte des normalen Stoffwechsels, wie als Produkte des Stoffwechsels fremder Lebewesen, die im Organismus zur Entwickelung kamen.

Intoxikation oder Vergiftung heißt der besondere Lebenszustand eines Organismus, der unter der Wirkung eines Giftes sich befindet. Autointoxikation oder Selbstvergiftung heißt der Zustand, wenn derselbe durch die Wirkung innerer Gifte hervorgerufen wird. Die Intoxikation hat, wie jeder Lebenszustand, einen besonderen Zeitverlauf, bei dem gewöhnlich drei Phasen unterschieden werden:

a) Die Inkubations- oder Latenzzeit, die zwischen dem Moment der Gifteinführung und dem Ausbrechen der ersten Symptome (d. h. auffälliger Störungen der Lebenserscheinungen) liegt; sie ist für die verschiedenen Gifte verschieden, indem sie von einigen Minuten bis Tagen schwankt. Nach der Länge dieser Zeit werden die Vergiftungen meistens in akute, subakute und chronische eingeteilt.

b) Die Ausbrechungszeit, in der die Folgen der Vergiftung zutage treten.

c) Die Ausgangszeit, in der die Folgen der Vergiftung zum Abschluß kommen, durch Eintreten des Todes oder der Genesung.

Giftlehre oder Toxikologie heißt die Wissenschaft der Gifte und der Vergiftungen. Sie behandelt die Gifte sowohl hinsichtlich ihrer Wirkungsweise, wie ihrer sonstigen Eigenschaften, namentlich zum Zwecke ihres praktischen Nachweises (Reaktionen), was für die gerichtliche Medizin ein besonderes Interesse hat.

2. Geschichtliches. Man kann sagen, daß der Mensch zu allen Zeiten und in jedem Erdteile Gifte gekannt hat, die er zu verschiedenen Zwecken (im Kriege gegen den Feind hauptsächlich als Waffen-(Pfeil-)Gifte, auf der Jagd und beim Fischfang, zu Heilzwecken und Gottesurteilen, zum Tode verurteilter Verbrecher) verwertet hat. Griechischen und römischen Schriftstellern, Theophrast und Apollodorus (3. Jahrhundert v. Chr.), Nikander, Heraklit von Tarent, Numenios, Sostratos, Plinius, Sextius Niger, Dioskorides, Archigenes, Attalus III., Philomotor von Pergamus, Mithridates von Pontus, verdanken wir Nachrichten über die älteste geschichtliche Giftkunde. 83 v. Chr. wurde in Rom das erste Gesetz gegen Giftmischerei (lex Cornelia de sicariis et veneficis) erlassen.

Im Mittelalter wurden bekanntlich oft Giftmorde begangen. Das dabei am meisten angewendete Gift soll Arsen gewesen sein.

Die ersten wissenschaftlichen Kenntnisse verdanken wir der Entstehung und Weiterentwickelung der Chemie, der Physiologie, der Pharmakologie und der Pathologie, namentlich bezüglich der von den pathogenen Mikroben erzeugten Gifte und der inneren Gifte. F. W. Sertürner (1806) entdeckte das erste Pflanzenalkaloid (Morphin); 1817 isolierte Robiquet das Narkotin. Besonders sind es aber die Chemiker Pelletier und Caventou gewesen, die 1818 bis 1820 mehrere wichtige Pflanzenalkaloide (Strychnin, Brucin, Chinin und Cinchonin) dargestellt haben. Die Kenntnisse der Bakteriengifte (Toxine) und der inneren Gifte sind neueren Datums; sie tragen die Namen von Pasteur, Koch, Ehrlich, Behring, Kitasato, Bouchard u. a.

3. Die Hauptgifte. Sie können von verschiedenen Gesichtspunkten aus eingeteilt werden, die von der obigen Definition der Gifte schon erhellen. Sie betreffen nämlich entweder

a) ihre chemischen Eigenschaften, oder
b) ihre Herkunft, oder
c) ihre Wirkungsweisen auf die Lebewesen, oder schließlich
d) die Reaktionsweisen der vergifteten Organismen.

Folgende Einteilung wurde hauptsächlich nach a und b durchgeführt. Sie ist eine Aufzählung der meist bekannten Gifte und ihrer Wirkungen, die jedoch auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt.

3a) Einfache chemische Verbindungen. Die hierhergehörenden Gifte charakterisieren sich dadurch, daß sie einfache chemische Verbindungen mit gut bekannten chemischen Eigenschaften sind, und andererseits dadurch, daß sie im Organismus meist schwere grobanatomische Veränderungen (Nekrose) einzelner Organe an der Applikationsstelle wie an dem Ausscheidungsorte veranlassen können. Es sind namentlich die sogenannten Aetzsäuren, Aetzbasen und Aetzsalze. Sie werden deswegen auch lokale Irritantien genannt. In der Intensität ihrer Wirkung werden drei Grade unterschieden, die bei vielen Giften wohl nur eine Funktion ihrer Verdünnung ist. Die Irritantien des ersten Grades sind diejenigen, welche weder auf der äußeren Haut, noch bei Einführung per os, sondern nur bei Einführung in seröse Höhlen oder ins Unterhautzellgewebe entzündliche Reizung verursachen. Die Irritantien des zweiten Grades wirken auch bei innerlicher Darreichung lokal reizend (Gastroenteritis), rufen äußerlich dagegen keine Störung hervor. Die Irritantien des dritten Grades sind diejenigen, welche auch die äußere Haut bei kurzdauernder Berührung entzündlich reizen, ja abtöten (Kobert).

Nach den zwei Hauptgebieten der Chemie, denen sie gehören, werden diese Gifte in unorganische und organische Gifte eingeteilt.

A. Unorganische Gifte.

Schwefelverbindungen. Die Säuren (Schwefel- und schweflige Säure) wirken heftig lokal ätzend; Schwefelwasserstoff ist ein starkes Giftgas, welches örtliche Reizung, Affektion der Zentren und Zersetzung des Blutes (durch Bildung von Schwefelmethämoglobin) zugleich bewirkt.

Zu den stark wirkenden Aetzsäuren gehören ferner: Salpeter-, Chrom-, Osmium- und Salzsäure.

Die stärksten Aetzbasen sind: Kali- und Natronlauge, Ammoniak und Aetzkalk.

Die Halogensalze wirken ebenfalls lokal irritierend, obwohl in einem bedeutend geringeren Grade; außerdem entfalten sie eine den sie zusammensetzenden Elementen spezifische Wirkung, indem z. B. die Bromide die Zentrentätigkeit herabsetzen bezw. aufheben, die Jodide eine Steigerung der Abbauprozesse im ganzen Körper hervorrufen.

Eine ähnliche spezifische Giftwirkung wird ferner noch bei mehreren anderen chemischen Elementen festgestellt. Darunter sind z. B. die Kalisalze zu nennen, welche Muskeln (Herzmuskel) lähmen, und die Bariumverbindungen, welche die Zentren und das Herz zuerst erregen und dann lähmen.

Eine besondere, vom toxikologischen Standpunkt aus einheitliche Gruppe bilden Arsen, Antimon und Phosphor, welche zu den bekanntesten und furchtbarsten Giften gehören. Die von ihnen herbeigeführten Vergiftungen verlaufen akut oder chronisch und beruhen darauf, daß diese chemischen Elemente eine ganz ausgesprochene Affinität für die lebendigen Zellen fast sämtlicher Organe haben, deren Protoplasma sie tief zu ändern vermögen.

Die durch das Arsen herbeigeführten Gifterscheinungen sind demnach sehr mannigfaltig; sie werden (von Brouardel und Pouchet) der zeitlichen Reihenfolge nach in vier Phasen eingeteilt. In der ersten Phase wird der Magendarmkanal und die Niere, in der zweiten die übrigen Bauchorgane und die Zentren ergriffen. In der dritten Phase erkranken die Haut, die Haare, die Nägel und in der vierten wird das Gift, soweit es nicht ausgeschieden ist, im Knochensystem als Kaliumarsenat deponiert und fixiert. Bei der akuten Arsenikvergiftung werden zwei Typen unterschieden, das seltene der paralytischen und das häufigere der gastrointestinalen Form. Das erstere zeigt als beherrschendes Symptom gleich Lähmung des Zentralnervensystems und des Herzens, wodurch binnen 10 Stunden der Tod herbeigeführt wird. Beim Symptomenbild der zweiten Form treten die nervösen Lähmungserscheinungen der Zentren und des Herzens zurück gegenüber den gastrointestinalen Symptomen.

Die oft entstandene Frage, ob es eine Gewöhnung an Arsenik gibt, beruht auf der Beobachtung, daß in einigen Gegenden (Steiermark, Nordamerika) einige Menschen gewohnheitsgemäß kleinere Arsenikgaben zu sich nehmen (Arsenikesser), wodurch sie die Fähigkeit erlangen, für jeden anderen Menschen sicher toxische und meist tödliche Dosen auf einmal ohne Störung nehmen zu können. Ob dies dadurch zu erklären ist, daß der Darm dieser Menschen das Gift nur wenig resorbiert, oder ob wirklich eine Immunisierung eintritt, ist unentschieden (Kobert).

Das unter die Haut oder ins Blut ein-

geführte Antimon wirkt wie Arsen, nur tritt die Vergiftung langsamer ein; wenn aber Antimon per os verabreicht wird, entfaltet es eine stärkere Lokalreizung, auf der eben die Wirkung des Brechweinsteins beruht.

Phosphor wirkt auf den Stoffwechsel der Zellen derart, daß alle Synthesen im Körper behindert, dagegen die Bildung autolytischer Zerfallsprodukte sehr begünstigt wird. Leber, Nieren und Knochensystem (Phosphornekrose des Unterkiefers) sind die Organe, auf welche die deletäre Wirkung der chronischen Phosphorvergiftung sich besonders ausübt.

Eine weitere, toxikologisch einheitliche Gruppe bilden die Schwermetalle (Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer usw.), deren Salze schon mit dem toten Eiweiß eigentümliche Verbindungen eingehen (eiweißfällende Reaktionen). An der Applikationsstelle üben sie eine Aetzwirkung aus: im Innern des Körpers binden sie sich außerdem mit dem Zellprotoplasma, dessen Lebensvorgänge sie tief zu ändern vermögen. Namentlich werden die Ausscheidungsorgane (Nieren, Leber, Darm) von denselben getroffen.

Cyangas, Cyanwasserstoff (Blausäure) und Cyanide gehören zu den furchtbarsten Protoplasmagiften. Namentlich wirken sie auf das Nervensystem, das Blut und das Herz.

B. Organische Gifte.

Auch die organischen Säuren wirken lokal ätzend, insbesondere sind hier Ameisensäure, Essigsäure, Phenol zu nennen. Im Gegensatz zu den unorganischen Säuren werden die organischen Säuren im Körper meistens zerstört (verbrannt). Einige derselben haben außerdem eine giftige Fernwirkung, wie Oxalsäure und deren Salze, welche ihren hohen Giftigkeitsgrad dem Umstand verdanken, daß sie den Gewebszellen den Kalk entziehen, mit dem sie unlösliche Verbindungen eingehen. Phenol und einige von dessen Derivaten wirken auf die motorischen Zentren, zuerst erregend, dann lähmend.

Eine toxikologisch einheitliche Gruppe bilden ferner die Alkohole, Aether, Chloroform u. a., welche hauptsächlich narkotisch wirken (s. den Artikel „Narkose"), und denen ihrer Grundwirkung nach die sogenannten Schlafmittel (Hypnotika), wie Sulfonal, Trional, Tetronal, Hedonal usw. sich anschließen.

Eine große Zahl organischer Stoffe (wie Anilin, Toluidin, Amidophenol, Nitrobenzol, Pikrinsäure, Pyrogallol) sind Blutgifte durch ihre hämolytische Wirkung.

Auch die weiterhin behandelten Gifte gehören eigentlich zu den organischen Giften; da sie aber in ihrer chemischen Zusammensetzung zum Teil unbekannt, sämtlich sehr kompliziert sind, empfiehlt es sich, noch folgende, auf die Herkunft begründete Einteilung beizubehalten.

3b) Pflanzengifte. Auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften werden sie in zwei Hauptgruppen eingeteilt, je nachdem sie der Reihe der Glykoside oder der Alkaloide angehören.

α) Glykoside. Zu den Glykosiden, d. h. den komplizierten Verbindungen, die unter gewissen Einflüssen (Enzyme) in eine oder mehrere Zuckerarten und in irgendeinen oder mehrere andere organische Stoffe gespalten werden, gehören vor allem die Digitalisglykoside und die Strophantine, welche starke Herzgifte sind; dann

Phloridzin (in der Rinde mehrerer Obstbäume), welches Glykosurie und Nephritis sowie Herabsetzung des Stoffwechsels bewirkt,

Salicin (in verschiedenen Salixarten), das die Körperwärme herabsetzt,

Adonin und Adonidin (aus Adonis), herzlähmende Gifte;

Cephalanthin (in der Rinde von Cephalanthus occidentalis, Nordamerika), Blut- und Lebergift;

Cerberin (in den Samenkernen von Cerbera odollam), Herzgift;

Cheirantin (in den Blättern und Samen des Goldlackes, Cheiranthus Cheiri), Herzgift;

Coriamyrtin (aus Coriaria myrtifolia), starkes Zentrengift (?);

Coronillin (in den Samen von Coronilla scorpioides), starkes Herzgift;

Erysimin (in den Samen von Erysimum aureum), starkes Herzgift;

Eurybin (in Eurybia moschata), Brechgift;

Gymneminsäure (in den Blättern verschiedener Gymnenaarten), lähmt auf die Zunge gebracht die Geschmacksinnesorgane für Süßes;

Helleborein und Helleborin (in den Wurzeln von Helleborus), herzlähmende Gifte und starke Narkotika;

Kellin (in den Samen von Ammi Visuaga), Brech- und narkotisches Gift;

Nerianthin, Neriin, Neriodorin, Neriodorein, Oleandrin (in den Samen von Nerium oleander und odorum), Herzgifte;

Periplocin (in der Rinde von Periploca graeca), Muskelgift;

Rabelaisin (in der Rinde von Rabelaisia philippinensis, von den Negritos auf den Philippinen als Pfeilgift benutzt), starkes Herzgift;

Rosaginin (in der Rinde von Nerium oleander), starkes, Krämpfe erregendes Gift;

Scillain (aus Scilla maritima), Herzgift;

Thevetosin (in den Samen von Thevetia

Yccotli), bewirkt Erbrechen und Atemlähmung;

Tutin (in verschiedenen Coriariaarten), ruft Speichelausscheidung, Sinken der Pulsfrequenz, Dyspnoe und Krämpfe hervor;

Vernonin (in der Wurzel von Vernonia nigritiana), Herzgift;

Ouabain (im Holze von Acokantara Ouabaio, in Samen verschiedener Strophantusarten), starkes Herzgift;

Hederin (in den Blättern des Efeus, Hedera Helix), für Warmblüter ziemlich starkes Gift;

Convolvulin (in den Jalapenknollen von Ipomoea purga), ein Drastikum;

Convallamarin (in Convallaria majalis), ein starkes Herzgift;

Convallarin (in Convallaria majalis), Abführmittel;

Jalapin (Scammonin, in den Wurzeln von Convolvulus Scammonia), Drastikum;

Antiarin (in dem Saft von Antiaris toxicaria), Herzgift;

Kaliumatractylat (in der Wurzel von Atractylis gummifera), Zentrengift für Warmblüter.

Alle bisher aufgezählten Glykoside sind stickstofffreie Verbindungen, die folgenden enthalten N in ihrem Moleküle:

Amygdalin (in den bitteren Mandeln), an sich ungiftig, wird jedoch stark giftig durch Entwickelung von Blausäure, wenn es von dem Emulsin, einem (in denselben Mandeln vorhandenen) Enzym, gespalten wird;

Laurocerasin (in verschiedenen Prunusarten), hat ähnliche Eigenschaften wie Amygdalin;

Sinigrin (in den Samen des schwarzen Senfes) und Sinalbin (in den Samen von Sinapis alba), entfalten ihre bekannte hautreizende Wirkung ebenfalls, nachdem sie durch ein Enzym (Myrosin) gespalten sind;

Cathartinsäure (in den Sennesblättern), Abführmittel.

Es gibt ferner noch andere zahlreiche Pflanzen, in denen die Anwesenheit von nicht näher untersuchten Giftglykosiden nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht ist.

β) Alkaloide. Zu den Alkaloiden, komplizierten N-haltigen Verbindungen mit ausgesprochenen basischen Eigenschaften, die in den Pflanzen (meistens in den Früchten und Samen) in Form von Salzen vorkommen, gehört die größte Zahl der stärksten Pflanzengifte. Eine Einteilung der Alkaloide nach ihrer chemischen Konstitution, namentlich mit Bezug auf ihren basischen Bestandteil, ist etwa die folgende (J. Schmidt), in der wir aber nur die wichtigsten Alkaloide erwähnen können:

I. Alkaloide der Pyridingruppe.

Coniumalkaloide (im Fleckschierling, Conium maculatum), starke lähmende Zentren- und Muskelgifte;

Arecaalkaloide (in den Samen der Arecapalme), Nervengifte;

Nicotine (in den Tabaksblättern, Nicotiana tabacum), starke Zentrengifte mit ausgesprochener elektiver Lähmungswirkung für die Ganglienzellen des Sympathicus.

II. Alkaloide der Pyrrolidingruppe und Verwandte.

Alkaloide der Tropanreihe, Alkaloide der Solanaceen: Atropin (in der Tollkirsche, Atropa belladonna, und in dem Stechapfel, Datura stramonium), wirkt auf mehrere Organe ein (Pupillenerweiterung, mydriatisch; Lähmung der peripheren Enden des Herzvagus und mehrerer Sekretionsnerven, primäre starke Erregung der Hirnrindenzentren, sekundäre Lähmung);

Hyoscyamin (in dem Bilsenkraut, in der Mandragorawurzel und im Hyoscyamus muticus), wirkt etwa wie Atropin;

Hyoscin und Scopolamin, in denselben Solanaceen und mit ähnlicher Giftwirkung wie Atropin;

Alkaloide der Cocablätter: Cocaine, Cinnamylcocain, Truxilline, Benzoylekgonin und Tropacocain (in den Blättern des peruanischen Erythroxylon coca), lähmen die peripheren sensiblen Nervenenden und erregen die Zentren;

Alkaloide der Granatwurzelrinde: Pelletierine, erregende Zentrengifte;

Alkaloide einiger Lupinenarten: Spartein, Lupinin und Lupanin, lähmende Zentrengifte;

Cytisin (in den Samen von Goldregen, Cytisus laburnum und anderen Cytisusarten), erregendes Zentrengift.

III. Alkaloide der Chinolingruppe.

Chinaalkaloide (in den Rinden der eigentlichen Cinchonen); die zuerst entdeckten und die bestuntersuchten sind Chinin und Cinchonin; doch gibt es heute 21 gut charakterisierte Chinaalkaloide; Chinin ist ein typisches Protoplasmagift, welches sowohl Protozoen wie die verschiedenen Zellen der Metazoen lähmt, Cinchonin zeigt dagegen eine primäre erregende Zentrenwirkung;

Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin (in den Früchten und Samen von mehreren ostindischen und afrikanischen Strychnosarten), starke erregende Gifte der sensiblen Zentren;

Curarealkaloide: Curarine (in den südamerikanischen Strychnosarten, von den Eingeborenen als Pfeilgift gebraucht), typisch lähmende Gifte der motorischen Nervenendorgane.

IV. Alkaloide der Isochinolingruppe.

Zu dieser Gruppe gehören einige narkotisch wirkende Opiumalkaloide (Papaverin, Narkotin, Narcein und Laudanosin) und die in der Wurzel von Hydrastis canadensis vorkommenden, zentren- und blutgefäßmuskelnerregenden Alkaloide Hydrastin und Berberin.

V. Alkaloide der Phenantrengruppe.

Hierher gehören die Hauptalkaloide des Opiums (Morphin, Kodein, Thebain); auf das Morphin ist hauptsächlich die Wirkung des Opiums zurückzuführen. Das Morphin wird wesentlich vom Gehirn angezogen und hier auch zerstört. Bei wiederholtem Gebrauch (Morphinismus) tritt „Angewöhnung" (eine Art Immunität, siehe unten) ein, wobei eine stärkere Anziehung und Zerstörung durch die Gehirnsubstanz sich geltend macht (Cloetta). Seine Wirkung ist kompliziert; in erster Linie besteht sie in Herabsetzung der Funktionen der sensiblen Rindenzentren, die bis zur Lähmung aller Zentren steigen kann. Kodein und Thebain wirken zum Teil als zentrenerregende und krämpfeauslösende Gifte.

VI. Alkaloide der Puringruppe

Koffein, Theobromin und Theophyllin (in den Blättern und Bohnen des Kaffeebaumes, im Tee, im Paraguaytee, in der Guarana, in den Colanüssen, im Kakao), erregende Zentren- und Herzgifte, Diuretika;

Pilokarpin, Pilokarpidin und Jaborin (in den Jaborandiblättern von Pilocarpus pennatifolius), Herz- und Drüsengifte.

VII. Alkaloide von unbekannter Konstitution.

Ergotinin, Ergotoxin, Ergothionin (im Mutterkorn, Secale cornutum, einem parasitischen Pilz, Claviceps purpurea), krampf- und gangränerzeugende Gifte;

Taxin (in den Blättern und Früchten des Eibenbaumes, Taxus baccata), herz- und atemzentrumlähmendes Gift;

Colchicin, Colchicein (in der Herbstzeitlose, Colchicum autumnale), erregende Gifte des Magendarms und der Zentren;

Veratrin oder Cevadin (aus dem Veratrum sabadilla), starkes reizendes Gift der sensiblen Nervenenden, sowie starkes lähmendes Zentrengift;

Jervin, Protoveratrin (aus der weißen Nieswurz, Veratrum album), starke lähmende Nervengifte;

Alkaloide der Quebrachorinde (Aspidospermatin, Aspidospermin, Aspidosamin usw.), lähmende Gifte der Muskeln und zunächst der Atemmuskeln;

Eserin oder Physostigmin (in den Calabarbohnen, in den Samen des Physostigma venenosum), starkes zentrenlähmendes Gift;

Gelsemin und Gelseminin (in der Wurzel des gelben Jasmins, Gelsemium sempervirens), zum Teil erregende und zum Teil lähmende Nervengifte;

Alkaloide der Aconitumarten, namentlich das äußerst starke, erregende und lähmende Zentrengift Akonitin;

Alkaloide aus Delphinium staphysagria, namentlich das Herz- und Atemzentrengift Delphinin;

Emetin und Cephaelin (in der Wurzel der brasilianischen Cephaelis Ipecacuanha), Magen und Darm erregende, Zentren lähmende Gifte;

Dioscorin (in den Knollen von Dioscorea hirsuta), ein erregendes Zentrengift;

Lobelin (aus Lobelia inflata), atemzentrumlähmendes Gift.

VIII. Glykoalkaloide.

Alkaloide mit basischem Charakter und deutlich ausgesprochenen physiologischen Wirkungen, zeigen sie andererseits die Eigenschaft der Glykoside, indem sie bei der Hydrolyse Glykose u. a. liefern;

Solanin (aus mehreren Solanumarten), lähmendes Zentrengift.

IX. Muskarine.

Sie finden sich in den verschiedenen giftigen Pilzen: Herz- und Zentrengifte; sie sind in ihrer chemischen Zusammensetzung wohl bekannt.

3c) Tiergifte. Die Tiergifte werden von Tieren direkt, d. h. physiologischerweise, produziert, und zwar sind sie meist Sekretionsprodukte bestimmter Drüsen (Giftdrüsen). Da sie in ihren Wirkungen, ebenso wie in ihren chemischen Eigenschaften ziemlich unbekannt sind, können sie vorläufig nur nach der zoologischen Stellung des das Gift liefernden Tieres eingeteilt werden.

Säugetiere. Die Femoraldrüsen des Ornithorynchus sezernieren ein hautreizendes, blutgerinnendes, eiweißhaltiges Gift, das durch einen besonderen Ausführungsgang zum beweglichen Sporn beider Hinterfüße gelangt und durch den letzteren nach außen befördert werden kann.

Das Adrenalin (das wirksame Prinzip der Nebennierendrüsen) hat bei reichlichen Gaben deutliche Gifterscheinungen (Erhöhung des Blutdrucks, Herzwirkung, Glykosurie) zur Folge, die den Tod hervorrufen können.

Auch die Gallensäuren wirken auf die Zentren, die Muskeln, die Blutgefäße, das Herz und das Blut. Nach ihren Wirkungen lassen sie sich der Gruppe der „Saponine" anreihen.

Im Harn und Kot wurden schließlich giftige Stoffe nachgewiesen.

Reptilien. Die Gifte der verschiedenen Giftschlangen unterscheiden sich sowohl in ihrer Wirkung wie in ihrer chemischen Konstitution voneinander. Allerdings sind die Kenntnisse über die chemische Natur dieser Gifte noch sehr mangelhaft. Daß es sich nicht um fermentartig wirkende Körper handelt, wird dadurch bewiesen, daß sie höhere Temperaturen vertragen, als die Fermente selbst, obwohl auch sie durch Erhitzung zu 80° bis 85° (Viperngift), 100° bis 120° (Kobragift) vernichtet werden. Sie werden deshalb heute noch als sogenannte „Toxalbumine" aufgefaßt, mit Ausnahme des Kobragiftes, bei dem es gelungen ist, eiweißfreie wirksame Bestandteile (sogenanntes Ophiotoxin) zu isolieren. Ophiotoxin ist ein starkes zentrenlähmendes Gift. Die Schlangengifte üben ferner schädliche Wirkung auf die Blutbestandteile aus.

Auch die Krusteneidechse (Heloderma) besitzt Giftdrüsen unter dem Unterkiefer, die an der Basis der gefurchten Zähne münden. Das Gift soll eine ausgesprochene zentrenlähmende Wirkung haben.

Amphibien. Die Hautdrüsensekrete von Bufo, Salamandra und Triton enthalten giftige Stoffe (Bufotalin, Bufonin, Phrynolysin, Samandarin); Bufotalin und Bufonin sind Herzgifte, während Samandarin auf die Zentren wirkt.

Fische. Es gibt α) Giftfische und β) giftige Fische.

α) Als Giftfische werden nur diejenigen Fische angesehen, welche einen besonderen Apparat zur Erzeugung des Giftes und dessen Einverleibung besitzen.

Muraena hat den Giftapparat am Gaumen und zur Einverleibung dienende erektile Zähne. Die Giftwirkung soll eine lähmende sein.

Stachelflosser (Trachinus, Scorpaena usw.) besitzen mit besonderen Giftdrüsen in Verbindung stehende Stacheln. Die Gifte wirken lokal reizend und auf die Zentren erregend (Krämpfe, Erstickungskrämpfe?).

Petromyzon sondert in gewissen Hautdrüsen ein giftiges Sekret ab, für dessen Einverleibung jedoch keine Apparate da sind.

β) Zu den giftigen Fischen sind alle Fische zu rechnen, deren Genuß schädliche Folgen haben kann.

Bei diesen Fischen ist das Gift entweder auf ein bestimmtes Organ (Barbe, Karpfen u. a.) beschränkt, oder im ganzen Körper verbreitet (Aalblut, sogenanntes Ichthyotoxin). Das im Blutserum der Muraenidae vorhandene Ichthyotoxin muß vorläufig zur Gruppe der sogenannten Toxalbumine gezählt werden, da das Erhitzen des Serums dessen Wirksamkeit vernichtet. Es hat eine primäre erregende, und eine sekundäre lähmende Wirkung auf das Atemzentrum; größere Gaben lähmen das Herz.

Mollusken. Ganz frische, lebende Muscheln, bei welchen postmortale Zersetzungen sicher ausgeschlossen waren, können unter noch nicht näher bekannten Bedingungen giftige Eigenschaften annehmen, und zwar schon in dem Wasser, in welchem sie leben. Diese Mytilotoxine zeigen eine lähmende, curarinähnliche Wirkung.

Arthropoden. Der Giftapparat der Skorpione liegt in dem letzten Segmente des Abdomens und besteht aus einer paarigen Giftdrüse und dem Stachel. Das Gift, dessen chemische Natur unbekannt ist, hat zunächst lokal reizende Wirkung, bei stärkeren Dosen auf die Zentren erregende, Krämpfe auslösende Wirkung.

Der Giftapparat der Giftspinnen (Nemesia, Theraphosa, Theridium, Lycosa, Epeira) liegt in den Mandibeln und besteht aus der Giftdrüse und deren Ausführungsgang. Das in seiner chemischen Natur ebenfalls unbekannte Gift wirkt lokal reizend und dann auf die Zentren, das Herz und das Blut (Hämolyse). Auch Scolopendra besitzt einen ähnlichen Giftapparat. Gewöhnung ist möglich.

Vom Bienengift wird mit Recht heute vermutet, daß chemisch seine wirksame Substanz eine organische Base (Alkaloid) ist und pharmakologisch in die Gruppe der diffusiblen, Nekrose erzeugenden, nicht flüchtigen Reizstoffe einzureihen ist, deren Hauptrepräsentant das Cantharidin (s. unten) ist. Gewöhnung wurde nachgewiesen.

Die Haare der Raupen von Cnethocampa (Prozessionsraupen) enthalten ein lokal reizendes Gift.

Zahlreiche Käferarten besitzen zu ihrem Schutz dienende giftige Sekrete bestimmter Drüsen oder Giftstoffe, die im ganzen Organismus (Blut) verbreitet sind. Von diesen lokal stark reizenden Giften ist aber nur das im Blute von Lytta vesicatoria vorkommende Cantharidin chemisch und physiologisch ziemlich bekannt. Es hat saure Eigenschaften und bei äußerlicher Anwendung charakterisiert es sich durch äußerst heftige Entzündungen an der Applikationsstelle. Nach Resorption wirkt es auf Nieren und Zentren reizend ein.

Band- und Fadenwürmer, die parasitisch im Menschenkörper leben, besitzen ebenfalls giftige Stoffe.

Die Cölenteraten (mit Ausnahme der Schwämme) besitzen in ihren Nesselkapseln hauptsächlich lokal reizende Gifte, deren wirksame Stoffe Hypnotoxin, Thalassin und Kongestin genannt wurden.

3d) Bakteriengifte. Die bei den Infektionskrankheiten von den pathogenen Bakterien herrührenden Gifte nennt man „Toxine", welche entweder ihre wasser-

löslichen Stoffwechselprodukte darstellen oder aber in ihrem Körper enthalten sind (Entotoxine). Ihre chemische Natur ist unbekannt, doch sollen sie zu der Gruppe der kompliziertesten Verbindungen (Eiweißkörper) gehören. Von den übrigen, meist chemisch definierbaren Giften unterscheiden sich die echten Toxine durch ihre längere Inkubationszeit, namentlich aber dadurch, daß sie im Organismus die Bildung ihrer spezifischen Gegengifte (Antitoxine) hervorrufen (s. unten). Antigene werden im allgemeinen diejenigen chemisch unbekannten Stoffe genannt, welche nach Einverleibung die Bildung spezifischer Antikörper, d. h. ihnen entgegenwirkender Substanzen im Organismus hervorrufen. Diese Eigenschaft, auf der die Erscheinung der „Gewöhnung oder Anpassung" (s. unten) beruhen kann, gehört jedoch nicht den Bakteriengiften ausschließlich an; sie wurde sogar zum ersten Male für einige eiweißartige Pflanzengifte von Ehrlich genau nachgewiesen, nämlich für Ricin (Gift der Rizinussamen), Abrin (in den Samen von Abrus precatorius) und Crotin (in den Crotonsamen), welche im Blutserum von mit denselben behandelten Tieren Antiricin, resp. Antiabrin und Anticrotin, d. h. Stoffe, welche die Giftigkeit der genannten Stoffe spezifisch neutralisieren, auftreten lassen.

Durch Erwärmen und längere Aufbewahrung gehen die Toxine in ungiftige Toxoide über, die jedoch noch Antitoxine bilden können, da nach Ehrlich ihre toxophore Gruppe erhalten geblieben ist.

Die Wirkung der Toxine kann ebenso wie die der übrigen Gifte (Alkaloide) eine für bestimmte Zellen elektive sein. Die Hämolysine oder Hämotoxine lösen die roten Blutkörperchen auf; die Zytolysine oder Zytotoxine zerstören bestimmte Zellen, z. B. die Nephrotoxine die Nierenzellen, die Neurotoxine die Nervenzellen usw.; die Präzipitine fällen kolloidal gelöstes Eiweiß aus; die Aggressine schädigen hauptsächlich die Leukocyten usw.

Folgende sind die heute bestbekannten Toxine, deren entsprechende Antitoxine auch nachgewiesen wurden.

Botulinustoxin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt der Botulinusbazillen, ist das vergiftende Agens der Botulinusinfektion und findet sich in Reinkulturen derselben Bazillen. Es ruft Muskellähmungen, Herz- und Atemstörungen hervor.

Diphtherietoxin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt der Diphtheriebazillen, ist das Gift der Diphtherieinfektion und findet sich ebenfalls in den Reinkulturen der Diphtheriebazillen. Es hat lokale schwere Entzündungserscheinungen, hohes Fieber und Nervenlähmung zur Folge.

Dysenterietoxin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt der Shiga-Kruseschen Dysenteriebazillen, ruft Lähmungen, blutige Diarrhöe und Hypothermie hervor.

Leukocidin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt des Staphylococcus pyogenes aureus, schädigt die Leukocyten.

Rauschbrandtoxin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt der Rauschbrandbazillen, erzeugt an der Injektionsstelle blutiges Oedem, Hyper- und dann Hypothermie, Blutungen aus Mund und Nase.

Tetanustoxin, wasserlösliches Stoffwechselprodukt der Tetanusbazillen, bewirkt tetanische Krämpfe durch Erhöhung der Reflexerregbarkeit; es hat also in den Rückenmarkszentren seinen spezifischen Angriffspunkt.

4. **Vergiftungsgelegenheiten.** Außer den zum Zwecke des Mordes oder Selbstmordes verübten Vergiftungen können die Gifte ins Innere des menschlichen Körpers noch in folgenden Fällen gelangen.

a) Arbeiter gewisser Industrien, welche den Gebrauch oder die Bearbeitung giftiger chemischer Stoffe erfordern (Zündhölzchenfabriken, besonders wenn dabei der giftigere gelbe Phosphor angewendet wird, Druckereien, wo die aus Blei bestehenden Typen die Quelle der Vergiftung sind usw.), sind fortwährend der Gefahr chronischer Vergiftungen ausgesetzt (Gewerbsvergiftungen). Die Giftstoffe gelangen dabei in den Organismus auf verschiedenen Wegen; zum Teil werden sie, mit der Luft vermischt, eingeatmet; zum Teil werden sie bei nicht genügender Reinlichkeit mit den Händen in den Mund gebracht und durch das Verdauungsrohr resorbiert; zum Teil können sie schließlich durch kleine Verletzungen der Haut der Hände in die Lymph- und Blutbahn eindringen.

b) Giftstoffe, namentlich die zum Färben sich besonders eignenden, z. B. Arsen-, Antimon- und Anilinverbindungen, können durch Kleidungsstücke oder Tapeten der bewohnten Zimmer Ursache von Vergiftungen sein. Vergiftungen durch mit Antimonschwarz gefärbte Strümpfe oder durch den Aufenthalt in mit Arsenverbindungen grün bemalten Zimmern wurden früher nachgewiesen.

c) Mit Nahrungsmitteln können Gifte in verschiedener Weise zur Resorption gelangen (alimentäre Vergiftungen). Entweder enthalten die natürlichen Produkte Gifte, wie z. B. die Giftpilze, oder wurden den natürlichen Produkten nachträglich Gifte zugesetzt, wenn z. B. zur Bewahrung des leicht faulenden Fleisches der Fische oder der leicht zersetzlichen Milch Antiseptika (Formol, Salicylsäure oder gar Sublimat)

angewendet werden. Eine dritte Möglichkeit besteht im Genuß von zum Teil verdorbenen Nahrungsmitteln, in denen die Fäulnisbakterien Toxine (früher sogenannte Ptomaine) gebildet haben (Botulismus). Der Mißbrauch gewisser Genußmittel, namentlich alkoholhaltiger Getränke, ist die vierte Möglichkeit alimentärer Vergiftungen, die wohl die weitaus große Mehrzahl der gewöhnlichen, nicht absichtlichen Vergiftungen darstellen. Die durch Tabak-, Opiumrauchen bedingten Vergiftungen können ebenfalls hier angereiht werden.

d) Eine praktisch auch sehr ausgiebige Quelle von Vergiftungen ist die der pathogenen Bakterien der Infektionskrankheiten (Infektionsvergiftungen).

e) Die zu Heilzwecken eingenommenen Arzneimittel können mitunter Vergiftungserscheinungen herbeiführen, entweder weil die Dosis zu stark (toxisch) war, oder aber weil das Individuum eine außergewöhnliche Empfindlichkeit (sogenannte Idiosynkrasie s. unten) für das Mittel hatte (arzneiliche Vergiftungen).

5. Messung der Giftwirkungen. Der Giftigkeitsgrad eines Giftes wird biologisch, d. h. durch Tierversuche ermittelt. Da sich die verschiedenen Lebewesen gegen die Gifte verschieden verhalten, mit Ausnahme der sogenannten Protoplasmagifte, welche für alle Pflanzen-, Bakterien- oder Metazoenzellen giftig sind, gilt der gefundene Giftigkeitsgrad streng genommen nur für die Tiere, an denen derselbe tatsächlich festgestellt wurde. Doch äußert sich auch hier bei den einer und derselben Tierklasse zugehörenden Individuen die Verwandtschaft, die zur Grundlage der zoologischen Klassifikation gedient hat. Infolgedessen gelten auch für den Menschen im großen ganzen die aus Untersuchungen an den gewöhnlichen Versuchssäugetieren (Hund, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratte) erzielten Resultate. Nur für die spezifischer wirkenden Toxine können abweichende Verhältnisse zur Beobachtung kommen.

Bei der Feststellung der Giftigkeit eines chemischen Stoffes handelt es sich nicht so sehr darum, die Frage zu beantworten, ob der Stoff giftig ist, sondern vielmehr darum, den Grad seiner Giftigkeit zu ermitteln, d. h. was für eine Menge desselben notwendig ist, um Giftwirkungen herbeizuführen. Man unterscheidet nun zwischen der toxischen oder giftigen Gabe (Dosis), und der letalen oder tödlichen Gabe. Die erstere, welche immer geringer ist als die letztere, bewirkt die ersten deutlichen Störungen (Vergiftungserscheinungen), die letztere ist imstande, den Tod herbeizuführen. Um nun die Giftigkeit eines Stoffes bei den verschieden großen Tieren vergleichen zu können, wird die toxische bezw. tödliche Dosis pro Kilogramm der lebendigen Substanz gerechnet. Man nennt Aequivalentmenge verschiedener Gifte die Menge dieser Gifte, die denselben Giftigkeitsgrad besitzen, und als Giftkoëffizient eines Stoffes wird die Menge bezeichnet, welche toxisch wirkt.

Zur praktischen Messung der Giftwirkung wird gewöhnlich die letale Dosis festgestellt, die den Tod des Versuchstieres unmittelbar herbeiführt, indem man immer mehr zunehmende Mengen des Giftes intravenös injiziert (nach Bouchard).

Diese Methode ist allerdings nicht fehlerfrei; sie kann außerdem nur zur Ermittelung der allgemeinen Giftwirkung dienen. Will man aber den Giftigkeitsgrad an einzelnen Organen feststellen, so muß man die physiologischen Methoden der künstlichen Ueberlebung der ausgeschnittenen Organe anwenden. Letzteres Verfahren kommt oft in Betracht, da es sich fast immer um Gifte handelt, die eine elektive Wirkung auf verschiedene Organe haben. Die hierzu meist angewendeten Organe sind Herz, Blutkörperchen, Skelettmuskeln, glatte Muskeln, Nerven, Zentren.

6. Wirkungsmechanismus. Die Giftwirkung wird im allgemeinen als ein chemischer Vorgang aufgefaßt, der also den Gesetzen der chemischen Vorgänge gehorcht. Der Giftstoff wirkt dabei als Agens, während die lebendige Substanz als Reagens auftritt. Der Vorgang führt zu einer neuen chemischen Verbindung, deren Bestandteile das Gift und ein chemischer Körper der lebenden Zellen sind. Ueber die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Zellen und Gewebe wissen wir vorläufig erst wenig; doch wissen wir, daß dieselbe eine sehr komplizierte ist, indem eine an Zahl und Mannigfaltigkeit überaus reiche Menge von chemischen, hoch komplizierten Stoffen (namentlich Eiweißkörpern) sich selbst in den toten Zellen nachweisen läßt.

Nach den neueren Untersuchungen steht ferner fest, daß die Zellen jedes einzelnen Gewebes, ebenso wie sie eine differenzierte spezifische Funktion im gesamten Organismus verrichten, eine bestimmte spezifische chemische Zusammensetzung haben, deren Spezifizität namentlich durch das Vorhandensein besonderer Eiweißkörper bestimmt ist.

Infolge der höchst komplizierten chemischen Zusammensetzung der lebendigen Substanz, auf die die Gifte einwirken, gestalten sich die der Giftwirkung zugrunde liegenden chemischen Vorgänge recht mannigfaltig und schwer verständlich. Indessen gibt es Gifte, deren chemische Wirkungen sich leicht erkennen lassen, indem sie grobe Veränderungen herbeiführen und manchmal in vitro an allen toten Eiweißkörpern wirksam sind.

Dies sind z. B. Mineralsäuren, Alkalien, Schwermetallsalze, deren eiweißfällende Wirkung in der chemischen Physiologie zu den bekanntesten Reaktionen gehört. Werden sie nun mit lebenden Zellen in Berührung gebracht, so verbinden sie sich auch dann mit den Eiweißkörpern der Zellen, die dadurch zugrunde gehen und zerstört werden. Das ist die Aetzwirkung aller genannten, stark angreifenden chemischen Stoffe. Eigentümlich für diese Gifte ist der Umstand, daß sie gleichgültig auf alle Zellen und Gewebe einwirken, mit denen sie in Berührung kommen, was dadurch erklärlich ist, daß sie auf alle Eiweißkörper überhaupt einwirken. Sie entfalten also ihre schädliche Wirkung an Ort und Stelle des Organismus, wo sie appliziert werden (lokale Wirkung). Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Wirkung dieser Gifte darauf sich nicht beschränkt, denn es ist möglich, daß die daraus entstandenen chemischen Verbindungen wiederum giftig sind und ihre Giftwirkung nach Resorption auf fernstehende Gewebe äußern (Fernwirkung). Abgesehen davon beschränkt sich die Wirkung der genannten Aetzgifte meistens nicht auf die lokalen Störungen ihrer Applikationsstelle, indem sie noch eine allgemeine Wirkung auf die Funktion des gesamten Organismus entfalten, die in diesem Falle hauptsächlich durch Vermittelung des Nervensystems entsteht. Die Schmerzreize, die durch die Aetzwirkung auf die peripheren Nerven des angegriffenen Körperteils verursacht werden, können zu heftigen Erregungen aller Zentren führen, die eventuell durch Ueberreizung den Tod herbeiführen kann (sogenannte Shockwirkung, Shocklähmung), selbst wenn die Aetzwirkung nicht lebenswichtige Organe zerstört hatte.

Auch ist für die Aetzgifte eigentümlich, daß die von ihnen bewirkten chemischen Veränderungen der Zellbestandteile so tiefgreifend und dauernd sind, daß sie nicht mehr rückgängig zu machen sind. Die dabei entstandenen chemischen Produkte können nicht mehr zu lebendiger Substanz werden, auch wenn das Gift nachträglich entfernt wird. Sie werden zu abgestorbenen Teilen, die bei der Genesung ausgestoßen und durch regenerierte Zellen ersetzt werden müssen. Die daraus entstehenden Narben können eventuell, wenn sie wichtige Organe (wie Oesophagus, Pilorus) betreffen, nachteilige Spätwirkungen (Strikturen, Stenosen) hervorrufen.

Daß aber auch bei anderen Vergiftungen eine chemische Verbindung der Giftmoleküle mit Zellbestandteilen anzunehmen ist, wird dadurch bewiesen, daß es manchmal genügt, die Giftstoffe (z. B. Phenylhydrazin, Resorcin) mit anderen organischen Stoffen (Glykose) zu paaren, damit sie ihre Giftigkeit völlig einbüßen (Pigorini).

Eine andere Reihe Gifte läßt ihren Wirkungsmechanismus an der Hand heutiger Kenntnisse der physikalischen Chemie der Zellen ziemlich leicht erkennen. Dies sind alle diejenigen Stoffe (Lösungen), welche, abgesehen von ihrer chemischen Zusammensetzung, nicht die gleiche molekulare Konzentration wie die Zellsäfte besitzen (anisotonisch sind). Sie können entweder hypo- oder aber hypertonisch sein. In beiden Fällen können sie schwere Störungen im Gleichgewicht der Zellsäfte bewirken, wenn sie mit denselben in Verkehr gebracht werden. Die Giftigkeit des destillierten Wassers oder der allzu konzentrierten NaCl-Lösungen beruht eben hauptsächlich darauf, daß die Zellen im ersten Falle zu viel Wasser aufnehmen (Quellung), im zweiten Falle zu viel Wasser verlieren (Schrumpfung). Damit anisotonische Lösungen giftig wirken können, müssen sie jedenfalls in unmittelbare Beziehung zu den Zellen treten, was nur bei subkutaner oder intravenöser Einführung der Fall ist. Der Magendarmkanal ebenso wie die Haut besitzen Schutzvorrichtungen gegen ihren nachteiligen Einfluß. — Die physikalische Chemie der Zellen hat ferner die Giftwirkung der Ionen ziemlich geklärt.

Doch gehören die eigentlichen gefährlichsten Gifte nicht zu den eben erwähnten Giften. Die Pflanzen-, Tier- und Bakteriengifte gehören nicht hierher und lassen ihren Wirkungsmechanismus nicht so leicht erkennen. Sie entfalten ihre Wirkung nicht so sehr auf die Applikationsstelle der Körperoberfläche, sondern nachdem sie ins Blut gelangt in direkten Verkehr mit den verschiedenen Organen gekommen sind. Denselben ist also eine ausgesprochene Fernwirkung eigen, die jedoch für die verschiedenen Gifte eine verschiedene ist. Die erste Verschiedenheit besteht darin, daß die einzelnen Gifte verschiedene Organe angreifen. Darauf beruht eben die sogenannte elektive Wirkung der Gifte, die wohl dadurch erklärlich ist, daß sie eine besondere (chemische) Affinität für die Zellbestandteile (Eiweißkörper) gewisser Gewebe besitzen, die dann den sogenannten Angriffspunkt des entsprechenden Giftes bilden. So gibt es Gifte der Blutkörperchen bezw. des Blutplasmas (Blutgifte), der Herzmuskelzellen (Herzgifte), der Blutgefäßmuskelzellen, der verschiedenen Bestandteile des Nervensystems (Nervenenden, Nervenzentren), der Drüsenzellen, der quergestreiften und der glatten Muskulatur usw., wie es oben bei den Gifteinteilungen gelegentlich erwähnt wurde.

Das Vermögen der einzelnen Gifte, auf die entsprechenden Organe elektiv einzuwirken, ist jedoch meist kein absolutes, indem es vor allem von der verabreichten Giftmenge und Giftkonzentration im Blute

abhängig ist. Ist die Giftmenge allzu groß und erreicht die Giftkonzentration im Blute einen höheren Grad, so erweitert sich die Wirkungssphäre, indem neben dem elektiv angegriffenen Organe noch andere in Mitleidenschaft gezogen werden. Der erste elektive Angriffspunkt des Atropins ist bekanntlich die Drüsenzelle, deren Funktion es aufhebt. Wird aber die kleinste Dosis Atropin, die diese Wirkung zu entfalten vermag, gesteigert, so gesellen sich Störungen der Pupillen und der Herztätigkeit hinzu. In diesen Fällen spricht man von einem ersten und einem zweiten Angriffspunkte. Die verschiedenen Gifte unterscheiden sich nun voneinander auch in dem Grad des elektiven Vermögens. Das Curare besitzt z. B. dieses Vermögen in einem besonders hohen Grad, indem es auch bei verhältnismäßig sehr großen Gaben stets nur die motorischen Nervenenden angreift.

Ein besonders schönes Beispiel der Tatsache, daß sich die Giftwirkung mit steigender Konzentration auf die verschiedenen Organe ausdehnt, wird von den Narkotika geboten. Sie haben ihren ersten Angriffspunkt in den Ganglienzellen der Großhirnrinde; mit zunehmender Konzentration affizieren sie dann nacheinander die Ganglienzellen der übrigen Zentren, die Zellen anderer Gewebe usw. (vgl. den Artikel „Narkose“).

Diese und ähnlich sich gestaltende Beobachtungen können allerdings anders gedeutet werden, nämlich nach dem sogenannten Dignitätsgrad, d. h. der relativen Bedeutung der verschiedenen affizierten Organe. Angenommen, daß das eine Gift, z. B. ein Narkotikum zugleich Leber- und Hirnrindenzellen angreift, so werden tatsächlich zunächst nur die Tätigkeitsstörungen letzterer Zellen ins Auge fallen, weil man gewöhnlich auf die Beobachtung und die Verfolgung der Bewußtseinsvorgänge an sich ebenso wie an anderen angewiesen ist. Dasselbe gilt für die Herzgiftwirkungen. Die Störungen eines so wichtigen Organs, wie es das Herz ist, werden sofort und ohne weiteres ins Auge springen. Das ist vielleicht der Grund davon, daß man heute so viele Zentren- und Herzgifte kennt.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der Gifte besteht in ihrer physiologischen Wirkung. In dieser Hinsicht können die Gifte zunächst in erregende und lähmende (oder deprimierende) eingeteilt werden, je nachdem sie die von ihnen angegriffenen Zellen erregen oder lähmen. Doch bietet diese Einteilung bei den konkreten Fällen mannigfache Schwierigkeiten. Daß z. B. das Strychnin auf gewisse Nervenzentren erregend wirkt, bezweifelt niemand; daß dasselbe aber bei genügender Menge den Tod, d. h. allgemeine Lähmung des Organismus herbeiführt, kann ebenfalls keinem Zweifel unterliegen. Wie ist dann dieser scheinbare Widerspruch in der Wirkung des Strychnins zu lösen, das einerseits erregend und andererseits lähmend wirkt? Eine erste Antwort ist, daß das Gift zwei (oder mehrere) Angriffspunkte in verschiedenen Organen (z. B. Nervenzentren und Herzen) hat, von denen das eine erregt und das andere gelähmt wird. Eine zweite ebenfalls befriedigende Antwort liegt aber in den Grundeigenschaften der Lebenstätigkeit jedes Organs. Angenommen, daß das erregende Gift seine Wirkung nur auf einen Angriffspunkt entfaltet, so ist es eine bekannte Tatsache, daß jede Tätigkeitszunahme (gesteigerte Erregung) eine stärkere Ermüdung und Erschöpfung zur Folge hat, die gegebenenfalls bis zur Lähmung (Arbeitslähmung) führen kann. Der Lähmungszustand wäre also eine sekundäre Folge des Giftes, deren primäre Wirkung ein gesteigerter Erregungszustand ist. Bei konkreten Fällen ist dann ziemlich schwer zu entscheiden, ob ein gegebenes Gift primär oder sekundär lähmt. Es gibt jedenfalls Gifte, die eine primäre erregende oder lähmende Wirkung besonders deutlich zeigen; die Narkotika zeigen z. B. die Lähmungswirkung in einer ganz ausgesprochenen Weise, während einige Herz- und Zentrengifte die Erregungswirkung deutlicher besitzen.

Eine weitere Frage erhebt sich bei näherer Betrachtung der erregenden Gifte, nämlich: Besteht ihre Wirkung in einer Reizwirkung, d. h. können sie den übrigen wirksamen (künstlichen, z. B. elektrischen, oder natürlichen) Reizen gleichgestellt werden, oder beschränkt sich ihre Wirkung auf eine Erhöhung des Erregbarkeitsgrades? Einige Experimente über die Wirkung des Strychnins deuten auf letztere Möglichkeit hin.

Die physiologische Wirkung der Gifte ist von deren Menge und Konzentration abhängig; im Anschluß an die Terminologie der Reizwirkungen wird als „Schwellenwert“ die minimale wirksame Giftmenge und Konzentration bezeichnet, während als „maximale“ diejenigen Mengen bezeichnet werden, die den größten Effekt herbeiführen. Höhere Gaben sind übermaximal und bewirken keinen größeren Effekt, doch haben sie gewöhnlich sekundäre Nebenwirkungen zur Folge.

Auch in einer anderen Hinsicht spricht man von einer primären und sekundären Wirkung eines Giftes, nämlich in dem Sinne der Folgen der ersten Wirkung. Curare lähmt die motorischen Nervenenden und dadurch wird der Organismus außer Stande gebracht, die Muskeln — solange die Giftwirkung fortdauert — innervieren zu können. Diese Muskellähmung kann aber ihrerseits

verschiedene Folgen veranlassen; der Warmblüter geht z. B. durch Erstickung zugrunde, weil die Atemmuskeln gelähmt sind, der Frosch kann dagegen tagelang überleben, da er die Lungenatmung durch die Hautatmung zu ersetzen vermag.

Ueber Wesen und Mechanismus der Bindung dieser Gifte mit den chemischen Zellbestandteilen, auf die sie elektiv einwirken, wissen wir wenig. Daß bei jeder Giftreaktion eine Veränderung des Chemismus an den physiologischen Angriffspunkten anzunehmen ist, steht jedenfalls über allem Zweifel fest. In einzelnen Fällen kennen wir auch die Zellbestandteile, mit denen das Gift reagiert, z. B. bei der Wirkung des CO auf das Hämoglobin. In anderen Fällen wieder können wir aus den Eigenschaften des Giftes den chemischen Angriffspunkt in den Zellen erschließen; so führt die Wirkung der Oxalsäure als Zellgift zur Erkenntnis von der Wichtigkeit der Kalksalze für das Zelleben. Bei den Alkaloiden dagegen kennen wir nur den Ort der Reaktion, wissen aber noch gar nichts von den reagierenden Zellbestandteilen (Gottlieb).

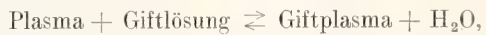
Daß diese Gifte von den von ihnen elektiv affizierten Organen tatsächlich aufgenommen und zum Teil fixiert (gespeichert) werden, wurde durch die Versuche der Wiedergewinnung des einverleibten Giftes festgestellt. So wies Lowett (1888) nach, daß auf der Höhe der Strychninvergiftung im Rückenmark mehr Strychnin enthalten ist als in anderen Organen des Organismus. Quantitative Untersuchungen über die Verteilung anderer Alkaloide auf die verschiedenen Organe wurden dann von W. Straub (1903) ausgeführt. Auf Grund der Ergebnisse derselben kam er zu folgenden Schlüssen: das Alkaloid wird in den von ihm affizierten Zellen gespeichert und zwar dringt es in die Zellen gegen die Diffusionsgesetze ein. Der Verdünnungsgrad der Giftlösung ist innerhalb weiter Grenzen für die Erreichung des endlichen Zustandes ohne Belang; dieser ist hingegen eine Funktion der Menge und nicht der Konzentration des Alkaloids. Dadurch wird es erklärt, wieso die geringen Mengen Alkaloid des praktischen Falles trotz der enormen Verdünnung im Organismus doch am Ort ihrer spezifischen Affinität maximale Wirkung äußern. Speicherung und Wirkung sind aber nicht unmittelbar ursächlich verknüpft, weil auch Alkaloide von einigen gewissen Zellen gespeichert werden können, die für sie wirkungslos sind. Im Falle des Aplysienherzens, an dem Straub seine Untersuchungen ausführte, wurde nicht nur das wirksame Veratrin, sondern auch das wirkungslose Strychnin und Atropin gespeichert.

Was nun das weitere Schicksal dieser Alkaloide anbetrifft, fand Straub, daß das wirksame Veratrin in den Zellen seiner spezifischen Affinität nicht zerstört, das unwirksame Strychnin, vielleicht auch das Atropin, aber zerstört werden. Strychnin soll andererseits am Ort seiner Wirksamkeit im Rückenmark nicht zerstört werden. Dies macht den allgemeinen Schluß wahrscheinlich, daß Alkaloide von den Zellen ihrer Wirkungsaffinität nicht verändert werden. Sie können aber im Chemismus anderer Zellen eine Zerstörung erfahren, was allerdings nicht immer der Fall ist (z. B. Curarin). Die Alkaloide können also in folgende drei Gruppen eingeteilt werden:

I. Wirksame: werden maximal gespeichert und nicht verändert;

II. Unwirksame: a) werden gespeichert aber zerstört; b) werden kaum gespeichert und nicht zerstört.

Der allgemeine Verlauf der meisten reparablen Vergiftungen erfolgt nach den chemischen Gesetzen der Massenwirkung. Boehm wies dies zunächst für Curarin nach, Hüfner für die Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffes, P. Bert für Narkotika, W. Straub für einige Alkaloide. Man dürfte demnach allgemein den Vergiftungsverlauf nach dem Esterbildungsschema begrifflich beherrschen können und die Gleichung aufstellen:



$$\text{Plasma} + \text{Giftlösung} \rightleftarrows \text{Giftplasma} + H_2O,$$

d. h. bei einem durch ein eindeutig bestimmtes Gleichgewicht bedingten Quantum Giftplasma ist die Wirkung maximal. Die Verhältnisse des Organismus, wo Zerstörung und Ausscheidung stattfindet, bringen es mit sich, daß die Komponente Giftlösung die variable ist, d. h. in dem Maße als diese sich verdünnt, wird das Gleichgewicht zerstört, erfolgt also der Zerfall der Komponente Giftplasma zum neuen Gleichgewicht usw.: Der Verlauf reparabler Vergiftungen wird vom Massenwirkungsgesetz beherrscht (Straub). Wenn die Vergiftung zu stark ist und zum Tode führt, dann sollen Vorgänge und chemische Verbindungen auftreten, die nicht mehr dem Gesetze gehorchen und nicht rückgängig sind.

Bei manchen modernen Versuchen, der Erklärung des Wirkungsmechanismus der elektiv wirkenden Gifte näher zu kommen, spielt die Betrachtung der Zellmembran eine hervorragende Rolle.

„Ich denke, es hat sich zeigen lassen (so schließt W. Straub seine zusammenfassende Uebersicht), daß wir bei jeder Beeinflussung des lebenden Organismus durch chemische Substanzen mit der Zellmembran als einem Zellularorgan zu rechnen haben, einem Organ, das von Zelle zu Zelle verschieden und in einer Zelle von einem Moment zum

anderen veränderlich sein kann. An die Zellmembran, in sie oder durch sie muß jede wirksame Substanz und jede dieser drei Deformationen der Membran kann alleinige Ursache einer Funktionsveränderung ... sein."

Der Grundgedanke, von dem man dabei ausgeht, liegt in dem physikalisch-chemisch weitest gefaßten Membranbegriffe. Als Membran ist demnach die Grenzschicht anzusehen, die zwei sich netzende, aber nicht mischende Flüssigkeiten bei gegenseitiger Berührung trennt. Diese Grenzschicht ist der Sitz von Kräften der Oberflächenenergie, die zur Verdichtung der Substanz der einen oder der anderen Flüssigkeit, sowie auch zur Anhäufung von in der Flüssigkeit gelösten Substanzen führt. Die Zellmembranen der Metazoenzelle sind indessen viel kompliziertere Gebilde, indem sie membranöse Emulsionen darstellen, in denen also Wasserlösliches mit Wasserunlöslichem (fettähnliche Stoffe, sogenannte Lipoide) zu einem kolloiden System vermengt ist. Bezüglich der Bedeutung, welche die Membranen für die Wirkung chemischer Stoffe haben, können nun verschiedene Möglichkeiten entstehen: a) die Substanz löst sich in der Membran, bezw. in einem ihrer Bestandteile und passiert sie ohne weiteres, um im Innern der Zelle festgehalten zu werden, oder b) die Substanz verändert in bestimmter Weise die Permeabilität der Membran, oder c) die Substanz verbindet sich chemisch mit Membranbestandteilen. Der erstere Fall wird am meisten betrachtet und zwar im Spezialfalle, daß die Substanz in dem Lipoidanteil der Membran sich löst. Darauf beruht die Overton-Meyer-Regel über die Wirkung der Narkotica (vgl. den Artikel „Narkose"). Aehnliches kann man aber auch für die Wirkung der Alkaloide gelten lassen. In der Tat nehmen einige an, daß der Speicherungsvorgang einen Lösungsprozeß im Lipoid der Zellmembran darstellt. Das Alkaloid soll in der Form der freien Base, in der es ja besser lipoid- wie wasserlöslich ist, in die Zellen aufgenommen werden. Andere meinen, daß vielmehr das Alkaloid aus der verdünnten Blutlösung durch einen rein physikalischen Adsorptionsvorgang auf dem dispersen System der Zelle niedergeschlagen wird.

Hierbei spielt die Membran nur eine mittelbare Rolle. Nach Straub gibt es aber Vergiftungen, die nur durch von ihnen herbeigeführte Membranveränderungen ohne weiteres erklärbar sind, nämlich die Wirkungen der Alkalien und Erdalkalien, einiger Glykosiden und Alkaloide, im allgemeinen aber diejenigen der anorganischen Ionen.

Wesentlich ähnliche Vorgänge sollen auch bei der Wirkung der Toxine (Bakteriengifte) stattfinden. Für diese nimmt man sogar auf Grund indirekter Beweise an, daß ihr kompliziertes, in seinem chemischen Bau noch unbekanntes Molekül zwei verschiedene Atomgruppen enthält, die „haptophore" Gruppe, die zur Bindung mit dem entsprechenden chemischen Zellbestandteile dient, und die „toxophore" Gruppe, welche die eigentlichen Giftwirkungen entfaltet.

Gegenseitige Beeinflussung der Gifte. Namentlich die Gifte (Alkaloide und Toxine), welche etwa denselben Angriffspunkt im Körper haben, können von vornherein in ihren Wirkungen sich beeinflussen. Zwei einfachste Fälle wären von zwei Giften repräsentiert, welche entweder dieselbe (erregende oder deprimierende) Wirkung oder entgegengesetzte Wirkung (das eine erregt, das andere deprimiert) auf das gleiche Organ haben. Im ersteren Falle würden sich die Wirkungen summieren, im zweiten Falle elidieren. Tatsächlich sind Gifte bekannt, deren Wirkungen sich genau so verhalten. Im ersteren Falle spricht man von „Synergismus oder Sensibilisierung", im zweiten Falle von „Antagonismus" Einer der bekanntesten Antogonismusfälle wird von Muskarin-Atropin geliefert: der durch Muskarinwirkung herbeigeführte Herzstillstand kann nachträglich durch Atropin beseitigt werden. Muskarin erregt die Vagusendapparate, welche vom Atropin hingegen gelähmt werden.

7. Reaktionserscheinungen des Organismus und Schicksal der Gifte im Tierkörper. Die ersten augenfälligsten Reaktionserscheinungen des vergifteten Organismus sind die unmittelbaren Wirkungsfolgen des entsprechenden Giftes (z. B. Muskelkrämpfe bei Strychnin, Muskellähmung bei Curare), von denen oben die Rede war. Außer diesen primären Reaktionserscheinungen entstehen aber andere Reaktionen, namentlich wenn die Vergiftung nicht zu raschem Tod führte. Als endgültiger Ausgang einer Vergiftung kann entweder der Tod oder die Genesung erfolgen.

7a) Mechanismus des Todes. Vergiftungen können auf verschiedenen Wegen den Tod herbeiführen; entweder kurze Zeit, mitunter wenige Minuten nach Einverleibung des Giftes (akuter Tod) oder aber längere Zeit danach. Im ersteren Falle werden lebenswichtige Organe (Atemzentren, Herz) vom Gifte angegriffen und (mitunter nach vorübergehender Erregung) gelähmt; der Tod kann auch durch Erstickung erfolgen, wie z. B. bei CO-Vergiftung, wobei das Bluthämoglobin dem O_2-Austausch entzogen wird, bei intravaskulärer Blutgerinnung oder bei den allgemeine Krämpfe auslösenden Giften (Strychnin u. dgl.), wobei die Koordination der Atembewegungen vernichtet wird. Der nach längerer Zeit er-

folgende Tod beruht meistens auf den funktionellen Störungen ebenfalls lebenswichtiger Organe, deren Schädigungen entweder mit einiger Ueberlebungszeit vereinbar sind oder erst später vom Gifte hervorgerufen werden. Hier sind namentlich alle Vergiftungen zu nennen, welche meist sekundär bei der Ausscheidung die Nieren- oder die Leberepithelzellen angreifen, wie z. B. die Sublimat-, Phosphor-, Chloroform-, Cantharidinvergiftungen. Der Mensch stirbt dann an einer toxischen Nephritis oder Hepatitis.

7b) Mechanismus der Genesung. Verlauf der Vergiftung. Außer den dem Gifte innewohnenden Bedingungen (Giftigkeitsgrad, Größe der Gabe, Lösungsmittel usw.) liegen im Organismus selbst mehrere Bedingungen, die bei dem Verlauf und dem Ausgang der Vergiftungen eine wichtige Rolle spielen. Dieselben können wiederum in individuelle und in allgemeine eingeteilt werden. Die individuellen betreffen das Alter (Kinder sind für einige Gifte, z. B. Morphium, sehr empfindlich, für andere mehr widerstandsfähig), das Geschlecht, die Rasse, die augenblicklichen Funktionszustände des Gesamtorganismus und schließlich die sogenannte individuelle Prädisposition oder Idiosynkrasie. Unter letzterem Namen versteht man die Tatsache, daß einige Individuen auf Grund meist unbekannter innerer Umstände eine außergewöhnliche Empfindlichkeit für einige Gifte zeigen.

Die allgemeinen Bedingungen betreffen die Hauptmomente der Vergiftung und zwar:

1. Die Einführung. Hierbei spielen die Wege, wodurch das Gift ins Innere gelangt, zunächst eine Hauptrolle. Die zwei normalen Eingangswege sind die Lungenwand für die flüchtigen gasartigen Gifte (wie CO, H_2S, Blausäure, Aether, Chloroform, Cl-Dämpfe) und die Wand des Verdauungsrohres für die übrigen löslichen Gifte. Die unversehrte Hautwand läßt sich nur von fettlöslichen Giften durchdringen. Außerdem gibt es aber abnorme Einführungswege, wodurch das Gift inokuliert wird. Vor allem kommt hier zunächst die subkutane Inokulation oder Injektion in Betracht, welche Stiche oder Bisse der Gifttiere herbeiführen. Hierbei wird das Gift in die Lymphräume der Unterhautgewebe ergossen, nach Ueberwindung der Hautschutzwand, wodurch es direkt ins Blut und mit ihm zu den lebenswichtigen Organen gelangt. Der wesentliche Unterschied in der Wirkung der Gifte je nach dem Einführungswege wird durch einige Beispiele klar demonstriert. Per os verabreichtes Curare oder Schlangengift bewirkt keinerlei Störungen, die unfehlbar auftreten, wenn das Gift unter die Haut injiziert wurde. Dies kann von mehreren Momenten abhängen; erstens können die Verdauungsenzyme das Gift spalten und zerstören, ehe es resorbiert wird, wie es z. B. für die eiweißartigen Schlangengifte der Fall zu sein scheint; die Verdauungssäfte können außerdem noch durch ihre chemischen Eigenschaften (Reaktion) die chemische Struktur der Gifte ändern. Zweitens kann die Resorption so langsam erfolgen, daß die Giftkonzentration im Blut niemals den Schwellenwert erreicht, wie es für das Curare der Fall sein soll. Drittens können die Epithelzellen der aufsaugenden Darmzotten die Gifte in ihrer chemischen Zusammensetzung ändern und somit entgiften, wie es z. B. bei der normalen Eiweiß- und Fettverdauung für die giftigen Peptone und Seifen der Fall ist. Viertens kann die Leberdrüse die Gifte aufhalten und entgiften, wie es vielfach für verschiedene Mineral- und Pflanzengifte (Alkaloide) gezeigt wurde.

Außer den genannten gibt es noch weitere Einführungswege, welche aber eigentlich nur experimentell zum Zwecke der wissenschaftlichen Erforschung oder ärztlichen Behandlung eingeschlagen werden, dies sind die intravenöse, intraarterielle, subdurale, intraperitoneale (parenterale) usw., wodurch die Gifte noch direkter ins Blut oder in Beziehung zu den Organen (Zentren) gebracht werden.

Derselbe direkte Einführungsweg wird von den Giften der pathogenen, im Innern der affizierten Gewebe lebenden Bakterien (Toxinen) eingeschlagen. Hier könnte man zwei Hauptfälle unterscheiden, je nachdem die Bakterien in einem bestimmten Orte (sogenannten Herde) sich entwickeln und lokal bleiben oder ins Blut gelangen und den Organismus allgemein durchsetzen (sogenannte Bakterienhämien). Im ersteren Falle diffundieren die Toxine ohne Bakterienleiber zunächst in die Lymphe der affizierten Organe heraus, entfalten somit ihre Giftwirkung zunächst auf diese Organe, um erst dann ins Blut zu gelangen und den gesamten Organismus zu vergiften. Im zweiten Falle entsteht sofort eine allgemeine Vergiftung sowohl durch die Toxine wie durch die Entotoxine, da die Bakterien mit dem Blut kreisen.

2. Die Ausscheidung. Die Ausscheidung der Gifte findet ebenfalls durch die gewöhnlichen Ausscheidungsorgane statt, denen eben auch unter den normalen Bedingungen die Aufgabe obliegt, die mitunter giftigen Verbrauchsprodukte des normalen Stoffwechsels nach außen zu befördern. Dies sind namentlich

a) die Lungenwand für die flüchtigen gasartigen Stoffe, wie CO_2, CO, Chloroform, Aether, Alkohol, Nikotin usw. Damit die Ausscheidung auf diesem Weg statthaben

kann, muß zunächst die Bedingung erfüllt sein, daß die Giftkonzentration in der Außenluft geringer ist als die im Blute herrschende. Zweitens hängt die Geschwindigkeit der Ausscheidung davon ab, daß das Gift im Organismus keine feste chemische Verbindung eingegangen ist, wie es z. B. für CO der Fall ist, welches von dem Hämoglobin des Blutes zu CO-Hämoglobin gebunden wird und deswegen überaus langsam aus dem Blute sich entfernt;

β) die Nieren für die Mehrzahl der übrigen ins Blut gelangten Gifte, welche beim Durchgang mitunter schwere Schädigungen der Nierenepithelzellen verursachen können;

γ) die Leber mit ihrer äußeren (Gallen-) Sekretion namentlich für die Gifte, die vom Darmkanal herrühren und von der Leber aufgehalten werden;

δ) das Verdauungsrohr sowohl durch die Tätigkeit seiner Verdauungsdrüsen (namentlich der Speicheldrüsen, Ptialismus, und der Magendrüsen, Erbrechen) wie durch die Tätigkeit der auch unter normalen Bedingungen als Exkretionsorgane fungierenden Epithelzellen seiner unteren Abschnitte;

ε) die Hautdrüsen (Schweiß-, Talg- und eventuell Milchdrüsen).

Auch die verschiedenen Ausscheidungsorgane scheinen eine gewisse elektive Wirkung auf die verschiedenen Gifte auszuüben. Obwohl die Nieren das Hauptausscheidungsorgan für alle Gifte darstellen, gibt es jedoch Gifte, welche durch andere Drüsenorgane hauptsächlich ausgeschieden werden. Quecksilber und Jod werden z. B. größtenteils von den Speicheldrüsen eliminiert.

Außerdem können andere Organe die Gifte in sich aufnehmen und längere Zeit fixieren; dies trifft z. B. für Jodverbindungen zu, die von der Schilddrüse fixiert werden, oder für Eisenverbindungen, die von der Leber und dem Knochenmark aufgespeichert werden.

Die Gifte können in verschiedenen Zuständen ausgeschieden werden, entweder in ihrer unveränderten chemischen Zusammensetzung oder aber in Form andersartiger chemischer Verbindungen, welche meist die Giftigkeit verloren haben. Im letzteren Falle wird von einer durch den Organismus bewirkten Zerstörung des Giftes gesprochen. Beispiele für diesen Vorgang sind schon aus dem normalen Stoffwechselbetrieb bekannt. Die aus dem Stoffwechsel der Proteine herrührenden giftigen Ammoniakverbindungen werden durch die Tätigkeit der Leber in den harmlosen, oder wenigstens nicht so sehr giftigen Harnstoff verwandelt. Die aus der Verdauung der Darmbakterien entstehenden giftigen aromatischen Verbindungen (Phenolderivate) werden im Körper durch Paarung mit Schwefelsäure in die beinahe ungiftigen verkoppelten Schwefelsäureester verwandelt.

Nicht alle Gifte erfahren jedoch einen solchen Entgiftungsvorgang, bevor sie vom Körper ausgeschieden werden. Manche werden in unverändertem Zustande eliminiert, wie z. B. das Curare, die Alkaloide, die man im Harne der vergifteten Individuen wieder findet.

Für den Verlauf und den Ausgang jeder Vergiftung spielt nun offenbar die Geschwindigkeit der Giftausscheidung eine Hauptrolle. Dieselbe hängt von mehreren Faktoren ab, von denen einige in den Eigenschaften der Giftstoffe, andere im Organismus und wieder andere in den im Organismus von den Giftstoffen erlittenen Aenderungen gelegen sind. Die leicht diffusiblen oder gar flüchtigen Stoffe, die im Organismus keine feste chemische Verbindung eingehen, sollten offenbar rasch ausgeschieden werden, sobald die Giftkonzentration in der Umgebung oder an der Applikationsstelle gesunken ist. Leider sind es aber in Wirklichkeit überaus wenige Fälle, bei denen dies zutrifft. Meist treten auch die leicht diffusiblen und gasartigen Gifte in nähere chemische Beziehungen zu den Zellbestandteilen, worauf eigentlich die Natur jeder Vergiftung wesentlich beruht. Die daraus entstehenden chemischen Verbindungen zwischen Giften und Zellbestandteilen verhalten sich dann ihrerseits verschieden, indem einige sich leicht dissoziieren lassen nach dem Gesetze der umkehrbaren Verbindungen (vgl. oben S. 31), andere dagegen einen größeren Widerstand entgegensetzen. Somit werden einige Gifte ziemlich leicht ausgeschieden, andere hingegen verbleiben hartnäckig im Innern des Organismus und werden sehr langsam ausgeschieden. Letzterer Umstand kann auf zweierlei Möglichkeiten beruhen; entweder können die chemischen Gift-Zellverbindungen bedeutend festere Verbindungen sein (etwa nach dem Typus der Salzverbindungen, bei denen bekanntlich die Massenwirkung gegenüber den starken Affinitäten weniger zur Geltung kommt als bei den Esterverbindungen); oder aber sinkt der Grad der Giftkonzentration im Blut sehr langsam, weil die Ausscheidungsorgane die im Blute vorhandenen, ungebundenen Giftmoleküle nur sehr langsam zu eliminieren vermögen. Letztere Möglichkeit sollte namentlich für alle diejenigen Gifte zutreffen, welche schwer wasserlöslich sind, also für alle Eiweißgifte oder kolloidalen Giftlösungen.

Die langsame Ausscheidung kann eine wichtige, oft zu beobachtende Erscheinung, d. h. die Giftanhäufung oder die sogenannte kumulative Wirkung der Gifte zur Folge haben. Werden nichttödliche Giftdosen zu wiederholten Malen nacheinander

eingenommen, so kann die Wirkung jeder einzelnen Gabe immer stärker werden, weil in der Zwischenzeit die ganze Giftmenge der vorangehenden Verabreichung noch nicht ausgeschieden wurde. Dies gilt z. B. für Arsen-, Phosphor-, Bleivergiftung. In anderen Fällen liegt die Ursache der Verstärkung einer chronischen Vergiftung nicht so sehr in der Schwierigkeit der Ausscheidung als in der Natur der durch die wiederholten Wirkungen des Giftes herbeigeführten Organläsionen, welche unreparable Vorgänge sein können. Daraus sind die bekannten schweren Folgen der chronischen Alkoholvergiftung (Alkoholismus) oder Morphiumvergiftung (Morphinismus) leicht zu erklären.

Eine der kumulativen Giftwirkung entgegengesetzte Erscheinung ist die auch oft beobachtete Giftgewöhnung oder -anpassung. Durch Wiederholung kleiner oder mäßiger Giftwirkungen entsteht keine Wirkungsverstärkung oder Summation, sondern eine Verminderung in der Wirkung Der Organismus gewöhnt sich allmählich an die Vergiftung, so daß die tödliche Maximalgiftdose immer größer wird. Die Bedingungen dieser Erscheinung können ebenfalls mannigfaltig sein. Daß die Ausscheidungsorgane durch wiederholte Giftwirkungen zu stärkerer Ausscheidungstätigkeit angespornt werden, ist nich ausgeschlossen, doch bisher noch nicht genügend erwiesen. Gewöhnlich nimmt man an, daß die reagierenden Zellen des elektiven Angriffsortes der wiederholten Wirkung sich anpassen, indem sie mit geringeren Reaktionserscheinungen antworten. Diese Erklärung ist eine vage hypothetische Anwendung von Begriffen, die der Nervenreizphysiologie entnommen werden. Eine viel plausiblere Erklärung erblickt den Hauptfaktor der Gewöhnung in einer Zunahme des Entgiftungsvermögens des Organismus.

Das Entgiftungsvermögen ist die Fähigkeit, die Wirkung des Giftes zu neutralisieren. Diese Fähigkeit kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder entstehen Gegengifte, welche die Gifte chemisch binden, und sie dadurch unwirksam machen, oder aber entstehen Stoffe, die auf die reagierenden Zellen antagonistisch wirken. Die Erzeugung von Gegengiften seitens des vergifteten Organismus stellt eine sehr bemerkenswerte Reaktionserscheinung dar und wurde vor allem für die „Toxine“ sicher festgestellt. In diesem Falle heißen die Gegengifte Antitoxine. Der Wirkungsmechanismus der Antitoxine ist noch ein Streitgegenstand, indem es sich dabei für die einen um eine wahre chemische Toxin-Antitoxinverbindung, für andere mehr um einen physikalisch-chemischen Vorgang handelt. Einige Tiere besitzen schon in ihrem Organismus von Geburt an Gegengifte (sogenannte Alexine) für gewisse Toxine, welche hingegen für andere Tiere giftig sind. Sie sind dann spontan immun gegen diese Toxine und deren Erzeuger. Sonst erlangen die Tiere und der Mensch die Immunität, nachdem sie der Wirkung der Toxine ausgesetzt wurden. Die spontane Genesung von gewissen Infektionskrankheiten beruht eben auf der Bildung von spezifischen Antitoxinen, welche die schädlichen Giftwirkungen der Toxine der Infektionsbakterien aufheben. Wie es auch für andere Reaktionserscheinungen im Organismus der Fall ist, werden nun die Antitoxine in weit größerer Menge erzeugt, als sie für die Neutralisierung der vorhandenen Toxine streng erforderlich wären. Dieser Ueberschuß an Antitoxinen hat aber doch seinen praktischen Wert, indem im Organismus ein Vorrat von Antitoxinen für mehr oder weniger lange Zeit bestehen bleibt. Dadurch werden Wiederinfektionen verhindert. Die Antitoxine sind ferner im Blutplasma vorhanden, woraus man sie leicht gewinnen kann, wie es ja bei der Serabehandlung geschieht (s. unten).

In der Toxinwirkung gibt es eine Erscheinung, welche einigermaßen der kumulativen Wirkung der Gifte entspricht, das ist die Anaphylaxie.

Der Begriff der Anaphylaxie wurde von Richet eingeführt; er bezeichnet einen besonderen Zustand erhöhter Empfindlichkeit (sogenannte Sensibilisierung), der durch eine erste Toxinvergiftung im Organismus für dasselbe Toxin erzeugt wird. Den Zustand bekam Richet für ein Muscheltoxin (Mytilokongestin), womit er bei den Versuchstieren ein plötzliches allgemeines Krankheitsbild (einen sogenannten anaphylaktischen Shock) erhielt, wenn 8 bis 20 Tage nach einer ersten unwirksamen Inokulation des Giftes selbst eine geringere Menge Gift injizierte. In seinen Folgen steht also der Zustand der Anaphylaxie zu dem der Immunität im schroffen Gegensatz. Seitdem sind immer mehr Fälle von Anaphylaxie bekannt geworden. Es können anaphylaktische Erscheinungen durch wiederholte Injektionen von heterogenen Blutsera erhalten werden, was ziemlich oft bei dem so verbreiteten Gebrauch der antitoxinhaltigen Sera beobachtet wird (bei der sogenannten Serumkrankheit). Ferner können ähnliche Erscheinungen bei einigen Bakterieninfektionen, sowie bei wiederholter Einführung per os verabreichter fremder Eiweißkörper (alimentärer Anaphylaxie) zutage treten.

8. Behandlung der Vergiftungen. Die Behandlung wechselt von Fall zu Fall. Die allgemeinen Gesichtspunkte einer rationellen Behandlung, auf die wir uns beschränken müssen, sind etwa folgende.

Die erste Maßregel ist wohl die prophylaktische, d. h. vorschriftsmäßige Fernhaltung der Gifte und deren Erzeuger. Ist trotzdem eine Vergiftung eingetreten, so muß der Arzt auf zwei Hauptpunkte seine Aufmerksamkeit lenken, a) auf die möglichst rasche und vollständige Entfernung oder Entgiftung der eingenommenen Giftmengen, und b) auf die Wiederherstellung (Reparation) der durch die Giftwirkung gestörten Organfunktionen.

8a) Bei den akuten Vergiftungen sucht man zunächst den weiteren Uebergang des Giftes (Resorption) von der Applikationsstelle ins Blut zu verhindern. Bei den gasartigen Giften wird das Individuum an die frische Luft gebracht und falls die spontane Atmung sistiert oder langsam und flach vonstatten geht, wird künstliche Atmung eingeleitet und reiner Sauerstoff zu atmen gegeben. Per os eingenommene Gifte sucht man vom Magen entweder mit der Sonde auszuspülen oder durch Verabreichung von Brechmitteln (Emetika) erbrechen zu lassen. Unter die Haut eingeführte Gifte (Stiche oder Bisse von Gifttieren) sucht man ebenfalls in der Inokulationsstelle möglichst aufzuhalten, indem das venöse Blut und die Lymphe durch feste Bandagen darin aufstaut. Sodann schreitet man zur Entgiftung, wenn eine solche möglich ist. Säurevergiftungen werden durch Verabreichung von nicht allzustark wirkenden Alkalien (meistens wird Magnesia hierzu angewendet), Alkalienvergiftungen durch Verabreichung von nicht allzu starken Säuren neutralisiert. Eiweißfällende Gifte (wie Sublimat) sucht man durch Verabreichung eiweißhaltiger Nahrungsmittel (Milch, Eier) zu binden und dadurch der Resorption zu entziehen. Wirkliche Antidota, d. h. Stoffe, welche die Wirkung gewisser Gifte zu neutralisieren vermögen, wie z. B. Atropin-Muskarin, gibt es leider nur ausnahmsweise.

Zu der Reihe letzterer Stoffe gehören die Antitoxine, die man bei den Infektionen gewisser Bakterien zur Neutralisierung der Gifte anwendet (Seratherapie).

Sowohl bei den akuten wie namentlich bei den chronischen Vergiftungen sucht man dann die normale Tätigkeit der Ausscheidungsorgane zu unterstützen, damit das im Blut noch kreisende Gift möglichst rasch eliminiert wird. Die Tätigkeit der Nieren wird auf zwei verschiedenen Wegen befördert, durch Verabreichung von Stoffen, die die Sekretion begünstigen (Diuretika, Wasser, Koffein usw.), oder von Stoffen, die auf das Herz wirkend den Blutkreislauf verstärken. Auf die Sekretionstätigkeit des Darmes einwirkende Abführmittel oder solche, die die Sekretion der Hautdrüsen befördern (Diaphoretika), werden ebenfalls bei einigen Vergiftungen zu dem gleichen Ziele verwertet.

8b) Die durch Vergiftungen herbeigeführten Schädigungen der Organe können reparable oder unreparable Vorgänge sein. Zu letzterer Reihe gehören namentlich die sogenannten Entartungserscheinungen (Degeneration, z. B. Fettdegeneration) der Zellen, die einige chronische Vergiftungen (z. B. Alkoholismus) in einigen Zellen bewirken. Dabei gehen die Zellen allmählich zugrunde und werden vom Bindegewebe ersetzt (wie z. B. bei Leberzirrhose). Selbst wenn die Vergiftung aufhört, können die verschwundenen Zellen dann nicht mehr wieder ins Leben zurückgerufen werden.

Die Mehrzahl der überstandenen Vergiftungen gehört jedoch nicht zu dieser Reihe. Die durch dieselben entstehenden Schädigungen sind mehr funktioneller Natur und werden durch Reparationsvorgänge früher oder später ausgeglichen. Auch diese Reparationsvorgänge gehören übrigens zu den Reaktionsvorgängen der lebendigen Substanz, die automatisch dieselben bewirkt. Wie es sonst oft der Fall ist, wird auch hier mitunter beobachtet, daß die Reparationsvorgänge schließlich nicht nur die Verluste ersetzen, sondern sogar kräftigere und leistungsfähigere Zellen sich entwickeln lassen.

Im Falle der reparablen Schädigungen sucht der Arzt die von selbst eintretenden Reparationsvorgänge durch geeignete Ernährung und Behandlung der geschädigten Organe zu begünstigen und zu unterstützen.

9. Nachweis der Gifte. Der für die gerichtliche Medizin so wichtige Nachweis der Gifte erfolgt wesentlich nach zwei Methoden:

a) chemisch, wobei man die spezifischen qualitativen chemischen Eigenschaften durch Analyse der verdächtigen Produkte oder der Organe festzustellen sucht. Dies gilt namentlich für die chemisch gut bekannten Giftstoffe (Aetzgifte, Arsen, Phosphor, Metalle);

b) biologisch, wobei man die Giftwirkung der verdächtigen Produkte oder der Organe an Versuchstieren (Kaninchen, Meerschweinchen, Fröschen) feststellt. Diese Prüfung gelingt hauptsächlich für die in ihrer chemischen Zusammensetzung komplizierteren Pflanzen- und Tiergifte, die andererseits eine ausgesprochene spezifische Wirkung besitzen, wie z. B. Strychnin, Atropin, Adrenalin u. a. Die Empfindlichkeit und somit die Tragweite dieser Methode kann eine überaus große sein. Die am ausgeschnittenen Froschauge geprüfte Adrenalinwirkung tritt z. B. noch bei einer Verdünnung von 1 Teil auf 10000 bis 20000 Teile Wasser deutlich zutage.

Eine Abart dieser Methode besteht in der Züchtung gewisser, auf die zu untersuchenden Gifte spezifisch reagierender Mikroorganismen (Pilze, Bakterien) in einem Nährboden, dem die verdächtigen Produkte zugesetzt wurden. Arsenspuren können z. B. dadurch festgestellt werden, daß einige Pilze den eigentümlichen Knoblauchgeruch aus ihrem Nährboden sich entwickeln lassen, wenn dieser nur Spuren von Arsen enthält (Gosio).

10. Praktische Anwendungen der Giftwirkungen (Arzneimittel). 10a) Die erste ausgedehnteste praktische Giftanwendung ist die therapeutische oder pharmakologische. Dadurch werden die Gifte zu Arzneimitteln. Diese Anwendung ist vielleicht so alt, wie die empirische Kenntnis der Gifte überhaupt. Namentlich Giftpflanzen fanden den ältesten Gebrauch, außer zu Mordzwecken, zu Heilzwecken bei Verwundungen wie bei Krankheiten.

Die in der heutigen Pharmakologie noch geltenden rationellen Prinzipien, die den in geringeren (sogenannten medizinalen) Dosen stattfindenden Gebrauch der Gifte leiten, sind etwa folgende.

Erstens wird die Eigenschaft der Gifte benützt, die normale Tätigkeit besonderer Organe elektiv anzuregen bezw. herabzusetzen. Die ersteren Mittel trugen einst den Kollektivnamen Exzitantia, die letzteren den Namen Sedativa. Ihre Wirkung wird natürlich nur im Falle etwaiger Erkrankungen der Organe verwertet, deren verminderte Tätigkeit man wieder auf den normalen Grad zu erhöhen, oder deren stürmische Hyperaktivitäten man dadurch zu regeln sucht. Doch hat die genannte allgemeine Einteilung heute keinen absoluten Wert mehr, da, wie wir gesehen haben, die elektive Wirkung der Gifte keine absolute ist. Sie hängt vielmehr von verschiedenen Faktoren ab, wie Giftmenge, Giftkonzentration. Außerdem äußert sie sich fast nie ausschließlich auf die entsprechenden Organe allein. Nebenwirkungen und sekundäre Wirkungen spielen oft eine ebenso große Rolle wie die primären Wirkungen. Trotzdem können noch heute die verschiedenen Arzneimittel nach einem rein physiologischen Standpunkt, d. h. nach den Organen, deren Tätigkeit sie in erster Linie im positiven oder negativen Sinne beeinflussen, geordnet werden. Ein Beispiel einer derartigen Anordnung wird von H. H. Meyer und R. Gottlieb in ihrem Lehrbuch geliefert, etwa wie folgt:

Pharmakologie des Nervensystems. Die Stoffe, welche auf die motorischen Nervenenden lähmend (Curare) oder erregend (Guanidin) einwirken, haben eigentlich keinen therapeutischen Wert. Um so mehr besitzen einen solchen die Zentrengifte, sowohl die erregenden (Strychnin), ganz besonders aber die lähmenden oder deprimierenden (Narkotika und Hypnotika: Skopolamin, Morphin, Alkohol, Aether, Chloroform, Chloralhydrat; Bromsalze usw.). Ebenso wichtig sind heute die auf die sensiblen Nervenenden lähmend wirkenden Gifte, die sogenannten Lokalanästhetika, wie Kokain und die ähnlich wirkenden, in ihren Nebenwirkungen nicht so giftigen, künstlich dargestellten Ersatzmittel des Kokains (Tropakokain, Eukain, Novokain, Stovain). Die Pharmakologie des vegetativen Nervensystems ist namentlich nach der Entdeckung des wirksamen Prinzips der Nebennieren (Adrenalin) in der letzten Zeit weit fortgeschritten.

Pharmakologie der spezifischen Sinnesorgane. Am höchsten entwickelt ist die Pharmakologie des Auges und zwar hauptsächlich in bezug auf die Funktion der Iris, und Ciliarismuskulatur (sogenannte Miotika bezw. Mydriatika).

Pharmakologie der Verdauung. Hier sind namentlich zwei Reihen Mittel zu erwähnen: die Brechmittel (Emetika) und die Abführmittel (Laxantia). Von den ersteren gibt es zwei Unterabteilungen, nämlich unmittelbar wirkende Brechmittel, die die Brechzentren selbst erregen (Apomorphin) und reflektorisch wirkende Brechmittel, die die sensiblen Nervenenden in der Magen- und Darmschleimhaut erregen (Ipecacuanha, Kupfersulfat, Brechweinstein). Die Abführmittel wirken, indem sie entweder die peristaltischen Bewegungen des Darms unmittelbar anregen und beschleunigen, oder indem sie, sei es durch Einschränken der normalen Rückresorption, sei es durch Steigern der Darmsekretion über das Maß der Resorption hinaus, den Inhalt des Darms flüssig und voluminös erhalten und dadurch die Peristaltik mittelbar erhöhen. Den Abführmitteln entgegenwirkende Mittel, welche also bestehende Diarrhöe beseitigen, werden als Stopfmittel (Obstipantia) bezeichnet. Ihre Wirkung beruht auf einer Hemmung der Magendarmbewegungen ebenso wie der Darmresorption (Morphium, Atropin).

Pharmakologie der Uterusbewegungen. Die Pharmakologie der Uterusbewegungen ist hauptsächlich auf die wirksamen Substanzen des Mutterkorns und Hydrastis angewiesen.

Pharmakologie des Blutkreislaufs. Eine viel kompliziertere und an Mitteln reichere Pharmakologie ist die des Blutkreislaufes indem es Mittel gibt, welche elektiv auf die Herzorgane lähmend oder erregend (wie Kampfer, Digitalissubstanzen, Koffein) wirken, und andere, die auf die Blutgefäß-

muskulatur zentral oder peripher (Adrenalin) ihre Wirkung ausüben.

Pharmakologie des Blutes. Die Pharmakologie des Blutes beschränkt sich vor allem auf die Anwendung der Eisenpräparate zur Steigerung des Hämoglobingehaltes bei den verschiedenen Fällen der sogenannten Blutarmut.

Pharmakologie der Atmungsorgane. Auch die Atmungsorgane haben eine eigene Pharmakologie, die sowohl auf die Atmungszentren (Morphin und dessen Derivate) wie auf die peripheren Organe (die Bronchialmuskeln, Expektorantia) wirkende Mittel kennt.

Pharmakologie der Nieren und der Schweißdrüsen. Ein anderes wichtiges Gebiet der Pharmakologie ist die Pharmakologie der Nierenfunktion, wobei man hauptsächlich mit den verschiedenen die Sekretion befördernden Mitteln (Diuretika) zu tun hat. Auch für die Tätigkeit der Schweißdrüsen kommen hauptsächlich erregende Mittel (Diaphoretika, z. B. Pilokarpin) zur Verwendung.

Pharmakologie des Stoffwechsels und des Wärmehaushalts. Besondere Wichtigkeit hat die Pharmakologie des Stoffwechsels und des Wärmehaushalts erlangt. Die erstere befaßt sich mit den Mitteln, die den allgemeinen Stoffwechsel vermutlich durch Steigerung der Oxydationen erhöhen (Schilddrüsenpräparate, Jodverbindungen) oder durch Hemmung der Oxydationen herabsetzen (Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Eisen-, Quecksilberverbindungen). Die Pharmakologie des Wärmehaushalts befaßt sich fast ausschließlich mit den Antipyretika, d. h. den Mitteln, die die abnorm hohe Fiebertemperatur bekämpfen.

Ist die Wirkung der oben erwähnten Mittel mehr eine symptomatische, indem sie auf die erkrankten Organe und nicht auf die Krankheitserreger gerichtet sind, so ist die Wirkung der folgenden mehr eine ätiologische, indem sie direkt auf die Krankheitserreger (Parasiten, Bakterien, Protozoen) gerichtet sind.

Die pathogenen Bakterien sucht man durch Anwendung der Protoplasmagifte (Sublimat, Phenol, Chlor, usw., Antiseptika) zu vernichten. Gegen tierische Parasiten namentlich des Darmkanals werden die Antiparasitika oder Antihelmintika verwendet.

Ein anderes modernes therapeutisches Prinzip fußt auf der praktischen Anwendung der Immunität. Die Toxine, welche aus etwaigen in den Körper eingedrungenen und dort gedeihenden Bakterien herrühren, sucht man durch beförderte Erzeugung oder gar Verabreichung von Antitoxinen zu neutralisieren (Antitoxintherapie). Man unterscheidet eine aktive von einer passiven Immunität, indem die erstere der selbständigen spontanen Reaktion des infizierten Organismus (s. oben) entspricht, die letztere durch Verabreichung therapeutischer, die Antitoxine enthaltener fremder Sera künstlich erzielt wird.

10b) Die zweite praktische Anwendung der Gifte hat wohl nur einen rein wissenschaftlichen Wert. Sie besteht darin, die elektive Wirkung der Gifte für gewisse Organe zur physiologischen Analyse und Erforschung der Tätigkeit dieser Organe zu verwerten.

Das erste und glänzendste Beispiel einer derartigen Anwendung wurde von Cl. Bernard und v. Kölliker am Curare erhalten. Durch die Analyse der Wirkung dieses Giftes gelangten sie nämlich zum Nachweis besonderer Nervenendapparate, welche zwischen den motorischen Nervenfasern und den Muskelfasern eingeschaltet sind. Seitdem sind mehrere wichtige Entdeckungen in der Physiologie demselben Verfahren zu verdanken, namentlich im Gebiete des zentralen und peripheren Nervensystems. Auf diese Weise wurde gezeigt, daß z. B. Nikotin eine elektiv lähmende Wirkung für die Zellkörper der sympathischen Ganglienzellen hat, Atropin eine ähnliche Wirkung für die Nervenendapparate des Vagus, Strychnin eine elektive erregende Wirkung für gewisse afferente Ganglienzellen der Zentren, während Phenol (und seine Derivate) eine ähnliche Wirkung für die motorischen Ganglienzellen usw. zeigt.

Literatur. ***R. Kobert,*** *Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., 2. Bd. Stuttgart 1902.* — ***P. Carnot, E. Lancereaux, Letulle, Wurtz,*** *Intoxications. P. Brouardel und A. Gilbert, Traité de Médecine et de Thérapeutique, t. XI. Paris 1907.* — ***J. Gadamer,*** *Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Göttingen 1909.* — ***J. Samuely,*** *Tierische Toxine. Oppenheimers Handbuch der Biochemie, Bd. 1, S. 583 bis 598, 1909.* — ***Th. A. Maas,*** *Tierische Gifte. Ebendort Bd. 3, S. 742 bis 775, 1910.* — ***H. Sachs, C. Oppenheimer, L. Michaelis, K. Landsteiner und P. Th. Müller,*** *Spezifische Bindung und Antikörper. Ebendort, Bd. 2, S. 275 bis 715, 1910.* — ***H. H. Meyer und R. Gottlieb,*** *Die experimentelle Pharmakologie. Berlin und Wien 1910.* — ***H. Euler und J. Lundberg,*** *Glukoside. Abderhaldens Biochemisches Handlexikon, Bd. 2, S. 578 bis 722, 1911.* — ***J. Schmidt,*** *Alkaloide. Ebendort, Bd. 5, S. 1 bis 452, 1911.* — ***E. S. Faust,*** *Tierische Gifte. Ebendort, S. 453 bis 494.* — ***W. Weichardt,*** *Antigene und Antikörper. Ebendort, S. 510 bis 537.* — ***L. Camus et E. Gley,*** *Recherches sur l'action physiologique des Ichtyotoxines. Contributions a l'Étude de l'immunité. Paris 1912.* — ***W. Straub,*** *Die Bedeutung der Zellmembran für die Wirkung chemischer Stoffe auf den Organismus. Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, 1912.*

S. Baglioni.

Giftpflanzen

siehe den Artikel „Heil- und Giftpflanzen".

† Gigantostraca.[1])

Paläontologie.

1. Organisation. 2. Uebersicht über die Genera. 3. Systematische Stellung der Gigantostracen. 4. Vorkommen und Lebensweise.

1. Organisation. Der Körper der Gigantostracen, die bis zu 2 m groß werden können, hat eine langgestreckte eilanzettliche Form. Er ist flach und zeigt nur längs der Mittellinie eine stärkere Wölbung. Die Männchen scheinen durchweg ein wenig kleiner zu sein als die Weibchen. Die dünne Chitinhaut ist schuppig verziert und an einzelnen Stellen, namentlich auf der Unterseite des Cephalothorax mit feinen Härchen bedeckt. Nur die beiden kambrischen Gattungen †Sidneyia Walcott und †Amiella Walcott sind glatt. Der gesamte Körper läßt eine Gliederung zu in den einheitlichen Cephalothorax mit den Kau- und Bewegungsorganen und das Abdomen. Aus der Zahl der Gliedmaßen läßt sich schließen, daß mindestens 6 Segmente an dem Aufbau des Cephalothorax teilnehmen. Eine Ausnahme bilden in dieser Beziehung wiederum die beiden kambrischen Gattungen †Sidneyia Walcott und †Amiella Walcott, bei denen nur 5 Gliedmaßenpaare am Cephalothorax beobachtet sind. An den Cephalothorax schließt das Abdomen an, das in ein Prä- und Postabdomen geteilt werden kann. Der dem Präabdomen der Skorpione vergleichbare Abschnitt besteht meist aus 6 Segmenten, denen auf der Unterseite 5 paarige Platten entsprechen, die dem Postabdomen fehlen. Bei †Slimonia Page tritt diese Gliederung auch äußerlich schon hervor. Insgesamt besteht das Abdomen aus 12 Segmenten und einem Endstachel oder Telson. Bei †Sidneyia Walcott beträgt die Gesamtzahl der Abdominalsegmente 12, von denen aber 9 kiemenartige Anhänge tragen. Die Zahl der Segmente ist somit bei Slimonia Page um eins geringer als bei den ausgewachsenen Eurypteriden. J. M. Clarke fand sehr junge Exemplare von †Eurypterus mit 11 und solche von †Hughmilleria Clarke mit 10 Segmenten. Es findet also bei den Gigantostracen ebenso wie bei den Trilobiten ontogenetisch und phylogenetisch eine Vermehrung der Segmente statt.

[1]) Ein † bedeutet ausgestorbene Gattung oder Art.

Die Erhaltung der Gigantostracen des Oeseler Obersilur ist eine geradezu ausgezeichnete. Die Chitinhaut ist nicht verkohlt und zeigt kaum Spuren von Zersetzung, so daß Gerhard Holm

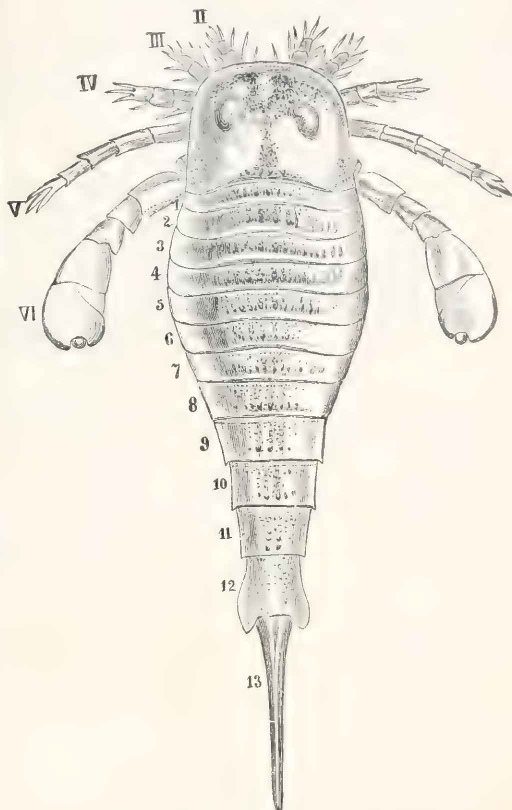


Fig. 1. Eurypterus Fischeri. Restaurierte Rückenansicht. Aus Zittel. Nach Schmidt.

von diesem Material vorzügliche Präparate herstellen konnte. Auf dessen Darstellung beruht auch zur Hauptsache die nachfolgende Beschreibung des Baues der Gigantostracen.

Der Cephalothorax hat einen vierseitigen Umriß mit abgerundeten Vorderecken. Den Rand bildet ein schmaler erhabener Limbus.

Auf dem Cephalothorax sind 2 Paar Augen vorhanden, von denen die kleineren Nebenaugen, Ocellen, immer dicht nebeneinander auf der Mitte des Kopfschildes liegen. Die großen Seitenaugen stellen glatte wulstartige, eingekrümmte Leisten dar, auf denen Linsen nicht nachgewiesen sind. Bei †Eurypterus Dekay und †Stylonurus Page liegen sie auf der Dorsalseite, bei †Slimonia Page und †Pterygotus Agassiz marginal am Vorderrande.

Die Schale biegt auf der Unterseite zu einem schmalen Umschlag um, der durch

eine Naht von den beiden Randschildern getrennt ist. Diese sind durch eine Längsnaht voneinander geschieden und gehen ihrerseits in eine sehr feine, dünne Haut über, in welche die 6 Gliedmaßenpaare eingefügt sind.

Vor der Mundöffnung liegt ein präorales Scherenpaar, Scherenfühler, das bei den meisten Formen (†Eurypterus usw.) sehr

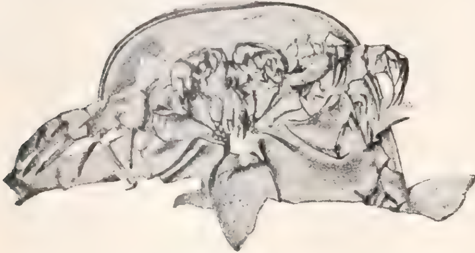


Fig. 2. Eurypterus Fischeri. Unterseite des Cephalothorax eines Männchens mit dem präoralen Scherenpaar (an der Mittellinie vor der Mundöffnung), den 5 Kaufußpaaren (4. und 5. unvollständig) und dem Metastom. Aus Pompeckj (Neues Jahrbuch). Nach Holm.

klein ist und von den älteren Forschern übersehen war, das bei †Pterygotus Agassiz dagegen eine ungewöhnliche Länge hat. Bei †Eurypterus besteht es ganz ähnlich wie bei Limulus aus einem Basalglied und der Schere. Von Interesse ist, daß die kambrische Gattung †Sidneyia keine Scherenfühler, sondern echte und lange gegliederte Antennen besitzt.

Die 5 folgenden Fußpaare sind in den Hauptzügen bei allen Formen von gleichem Bau. Bei †Eurypterus Dekay, †Pterygotus Agassiz und †Slimonia Page nehmen die 4 ersten ziemlich gleichmäßig von vorn nach hinten an Länge zu. Das letzte Fußpaar ist dagegen zu einem langen Schwimm-, Wühl- oder Kriechfuß umgewandelt. Bei Stylonurus Page sind die beiden letzten Fußpaare sehr stark verlängert und fast so lang wie das Tier selbst.

Die Kaufußpaare umgeben mit den plattenförmigen Coxalgliedern den Mund. Diese greifen von hinten nach vorn dachziegelartig übereinander, so daß sie zum größten Teile bedeckt sind und nur das hintere Coxalglied frei liegt, das wiederum eine bedeutende Größe hat. Die Coxalglieder sind mit ihrem hinteren Teile an der Kopfhaut befestigt, wo außerdem noch ein Epicoxalglied eingelenkt ist. Epicoxalglieder sind bisher außer bei Eurypterus noch von M. Laurie bei †Slimonia beobachtet. Limulus zeigt ganz Analoges: Epicoxite am zweiten bis vierten Kaufußpaar. An dem schmaleren, dem Munde zugewandten Teile sind die Coxalglieder zu kräftigen Kauladen umgewandelt.

Der auf das Coxalglied distalwärts folgende Teil besteht im Durchschnitt aus 6 bis 8 Gliedern. Sie tragen auf der Unterseite kräftige Stacheln, das distale Glied außerdem einen Endstachel. Keine Stacheln zeigen bei Eurypterus das zweite Glied des zweiten und dritten Kaufußpaares und außerdem

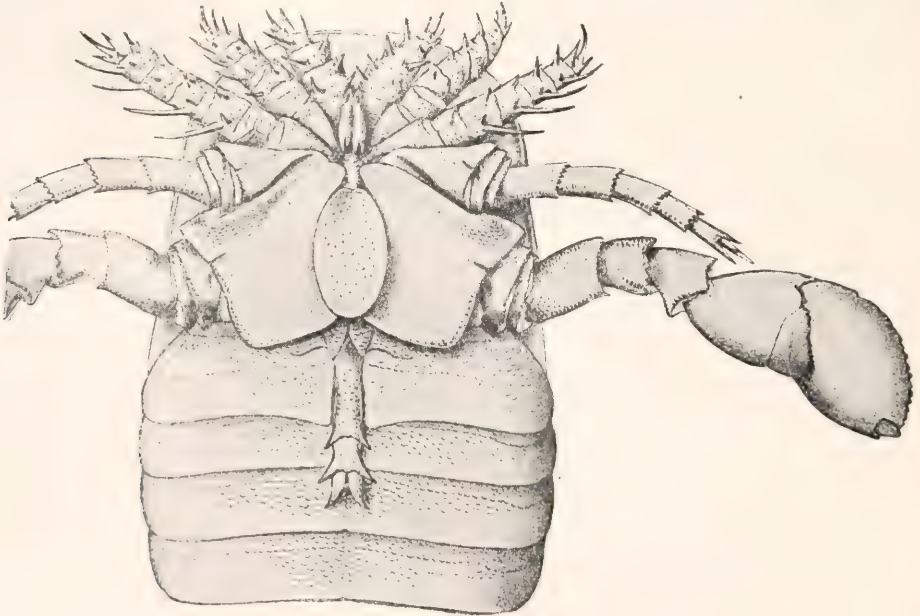


Fig. 3. Eurypterus Fischeri. Restaurierte Unterseite des Weibchens. Cephalothorax und die vorderen 4 Blattfußpaare. Aus Pompeckj (Neues Jahrbuch). Nach Holm.

sämtliche Glieder des vierten (mit Ausnahme des Endgliedes) und des fünften Kaufußpaares. Beachtenswerte Unterschiede konnte Holm im Bau des zweiten Kaufußpaares bei †Eurypterus Fischeri feststellen. Es besteht insgesamt aus 8 Gliedern. Bei der dem Männchen eigentümlichen Ausbildung trägt das fünfte Glied einen langen schlauchartigen Anhang, der dem Männchen vermutlich zum Festhalten des Weibchens bei der Begattung diente. Dem Weibchen selbst fehlt dieser schlauchartige Anhang. Etwas abweichend ist das erste Kaufußpaar bei †Slimonia Page ausgebildet, bei der es keine Stacheln trägt, sehr dünn und antennenartig ist.

Das Coxalglied des fünften Fußpaares wird nach der Mittellinie des Cephalothorax hin in seinen randlichen Partien vom Metastom überdeckt, mit dem es durch einen Umschlag verbunden ist. Das Metastom selbst stellt eine ovale, vorn ausgeschnittene und gezähnte Platte dar, die an den Seiten mit breitem Umschlag in das Coxalglied des fünften Fußpaares übergeht. Nur bei einzelnen Formen (†Eurypterus Fischeri) wurde bisher die Andeutung einer Zweiteilung des Metastoms beobachtet. Deshalb vergleicht es Holm auch mit den paarigen Chilarien von Limulus.

Unter dem Metastom und mit diesem und dem Coxalglied des fünften Fußpaares durch einen Umschlag verbunden liegt eine weitere dünne, doppelte Platte oder verdickte Hautfalte, das Endostoma, das, von außen nicht zu sehen, die eigentliche hintere Begrenzung der Mundöffnung bildet. In der Mitte ist es tief ausgeschnitten, aber nicht gezähnelt. Holm beobachtete an demselben bei †Eurypterus Fischeri Eichw. noch Hautfetzen, die er als die Hinterwand des Schlundes deutete.

Die vorderen 6 Abdominalglieder (das Präabdomen) sind auf der Unterseite nicht geschlossen. Sie bilden hier nur einen kurzen schmalen randlichen Umschlag, der in die zarte weiche Haut übergeht, die die Unterseite des Tieres bildet. Von der Haut der Unterseite gehen, senkrecht zur Längserstreckung des Tieres gestellt, Hautduplikaturen aus, die zu Blattfüßen, ähnlich wie bei Limulus, umgewandelt sind. Den vorderen 6 Abdominalsegmenten entsprechen in der Regel nur 5 Blattfüße. Bei †Sidneyia tragen 9 Segmente auf der Unterseite kiemenartige Anhänge. Die Blattfüße bilden an ihrem Vorderrande einen sehr schmalen, am Hinterrande einen breiteren Umschlag, mittels dessen sie in die Haut der Unterseite übergehen. Diese Umschlaghaut oder Membran ist in quergestellte Falten gelegt, welche bei der Atmung und der Aufrichtung der Blattfüße gestreckt wurden. Unter den Blattfüßen und an diesen befestigt waren die Kiemen (Fig. 4). Alle 5 Blattfüße zeigen eine Mediannaht oder sind in der Mittellinie vielleicht ganz, wenn auch nur minimal voneinander getrennt. Während sie bei †Eurypterus,

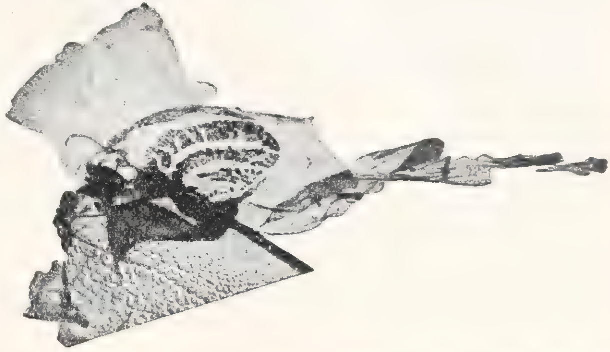


Fig. 4. Eurypterus Fischeri. Unten links in der Figur ein Teil eines Blattfußes. Oberhalb desselben die zum Teil zusammengefaltete Membran der Innenseite des Blattfußes mit einer ovalen Kiemenplatte. Aus Pompeckj (Neues Jahrbuch). Nach Holm.



Fig. 5. Eurypterus Fischeri. Medianzipfel des Weibchens. Aus Pompeckj (Neues Jahrbuch). Nach Holm.

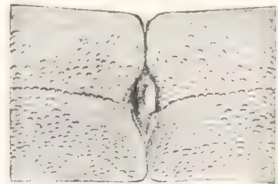


Fig. 6. Eurypterus Fischeri. Medianzipfel des Männchens. Aus Pompeckj (Neues Jahrb.). Nach Holm.

†Pterygotus, †Stylonurus usw. immerhin alle 5 in der Mittellinie zusammenstoßen, ist dies bei †Slimonia nur bei den ersten Platten („genital operculum") der Fall, während die 3 hinteren Blattfußpaare in der Mitte weit voneinander getrennt bleiben.

Das vorderste Blattfußpaar, genital operculum, das zuweilen außer der medianen Naht noch eine falsche Quernaht infolge dichtstehender Schuppen hat, zeigt beim weiblichen und männlichen Tiere Verschiedenheiten. Beim Weibchen liegt unmittelbar am Vorderrande in der Mitte jederseits der Mittellinie eine fünfeckige Platte, die die Basalglieder eines mittleren Zipfels bilden. Auf diese Platte folgen noch drei weitere unpaare Glieder, von denen das hintere zweizipfelig ist. Bei dem männlichen Tiere fehlen die Basalglieder des Zipfels, der außerdem ganz kurz und ungegliedert ist. Auch bei dem zweiten Blattfußpaar hat Holm einen mittleren Zipfel beobachtet.

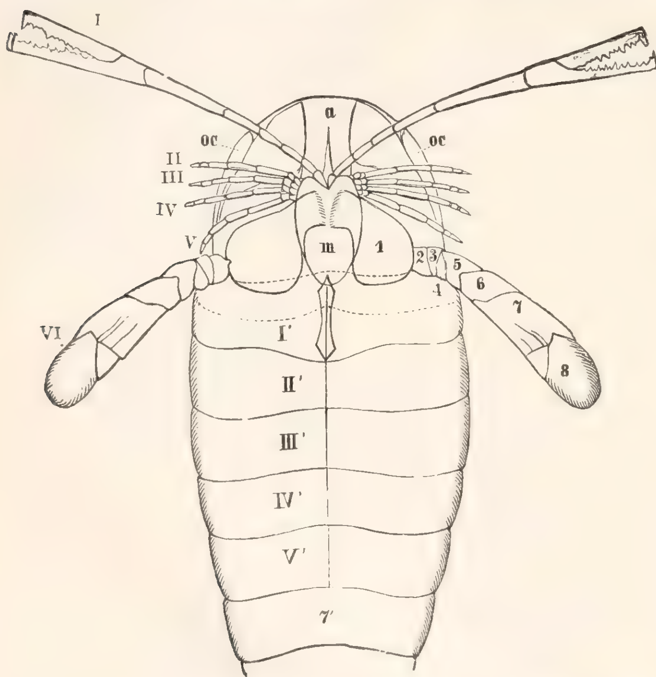


Fig. 7. Pterygotus osiliensis. Obersilur Oesel. Unterseite restauriert. a Epistoma, b Metastoma, oc Augen, I–VI Gliedmaßen des Cephalothorax, I'—V' Blattfüße des Präabdomens. Aus Zittel. Nach Schmidt.

Dann folgt das Postabdomen, dessen Segmente auch auf der Unterseite geschlossen sind.

2. Uebersicht über die Genera. 2a) Familie Sidneyidae. Cephalothorax breit und kurz. 5 Gliedmaßenpaare, von denen das vorderste lange, gegliederte Antennen sind. Ohne Metastoma. Telson als Flosse ausgebildet.

Die präkambrische Gattung †Beltina Walcott, Kanada, ist sehr problematischer Natur. †Sidneyia Walcott und †Amiella Walcott, Mittelkambrium Nordamerika.

2b) Familie Eurypteridae. Cephalothorax etwa so lang wie breit mit 6 Gliedmaßenpaaren, von denen das erste scherenförmig ist. Metastoma vorhanden.

†Eurypterus Dekay mit etwa 25 Arten, bekannt geworden aus dem Obersilur von England, Gotland, Oesel, Podolien, ist im Devon selten, im Karbon dagegen zum Teil wieder häufiger. †Hughmilleria J. M. Clarke (Obersilur, Amerika), mit marginal gelegenen Seitenaugen, leitet vielleicht über zu †Pterygotus Agassiz, bei dem die Cheliceren stark verlängert und vielgliederig sind. Obersilur von Europa, Nordamerika und im Oldred von Schottland. †Stylonurus Page fällt durch die Verlängerung der beiden letzten Kaufußpaare auf. Obersilur, Devon. †Slimonia Page, Oldred Schottland.

Dazu kommen noch eine Reihe weniger gut bekannter Gattungen: †Eusarcus Grote und Pitt, †Dolichopterus Hall, †Echinognathus Walcott aus dem Silur Amerikas.

†Anthraconectes M. u. W., Karbon Nordamerika, †Adelophthalmus Jordan und v. Meyer (augenlos), Karbon Saarbrücken.

3. Systematische Stellung der Gigantostracen. Wenn die Eurypteriden allein berücksichtigt werden, so zeigen die Gigantostracen mancherlei Beziehungen zu dem lebenden Limulus. In der Zahl und in dem Bau der Gliedmaßen des Cephalothorax, so namentlich im Vorhandensein der Scherenfühler und der Epicoxalglieder, sind viele gemeinsame Züge vorhanden. Unterschiede ergeben sich abgesehen von der Form des Abdomens u. a. darin, daß das dachziegelartige Uebereinandergreifen der Coxalglieder bei Limulus gerade umgekehrt ist, und daß andererseits den Gigantostracen die unpaare Platte fehlt, die bei Limulus zwischen den Basalgliedern des ersten Kaufußpaares liegen. An einem gemein-

samen Ursprung ist ein Zweifel wohl kaum möglich.

Andererseits zeigen sie Aehnlichkeit mit Skorpionen, worauf besonders Lankester hingewiesen hat, mit denen sie u. a. die Zahl der Abdominalsegmente, die Zahl der Gliedmaßenpaare, die Gliederung in Prä- und Postabdomen (Slimonia) usw. gemeinsam haben. Demgegenüber sind aber große Unterschiede im Bau des Präabdomens vorhanden.

Auf nahe Beziehungen zu den Arachniden hat Malcolm Laurie hingewiesen. Thelyphonus (vgl. den Artikel „Arachnoidea", Fig. 18) und Phrynus haben am Cephalothorax 6 Gliedmaßenpaare und ein Abdomen mit 12 freien Segmenten. Daß auch große Unterschiede vorhanden sind, namentlich im Bau der Unterseite von Thelyphonus, beweist natürlich nichts gegen die nahen Beziehungen.

Nach alledem was heute vom Bau der Gigantostracen bekannt ist, läßt sich über ihre systematische Stellung sagen, daß sie zusammen mit Skorpionen und Limulus von gemeinsamen Vorfahren abstammen. Die Skorpione stehen den Eurypteriden wohl am nächsten. Die kambrischen Gattungen, die Antennen besitzen, nähern sich mehr den Crustaceen und leiten vielleicht zu den Trilobiten über.

4. Vorkommen und Lebensweise. Das geologische Vorkommen der Gigantostracen ist in vieler Beziehung eigentümlich. Im Kambrium haben sie sich bisher nur in marinen, aber wahrscheinlich küstennahen Ablagerungen gefunden, und zwar zusammen mit Crustaceen und Würmern. Mit Trilobiten, Cephalopoden und Graptolithen sind sie im Untersilur Amerikas gefunden. Im Obersilur und Oldred dagegen sind sie entweder auf küstennahe Ablagerungen oder gar auf kontinentale Bildungen (Oldred) beschränkt. Im produktiven Karbon sind sie mit Landpflanzen, Skorpionen, Insekten, Fischen und Süßwasseramphibien vergesellschaftet.

Daraus, daß die Gigantostracen im Obersilur, Devon und Karbon in den weitverbreiteten marinen Ablagerungen ganz fehlen, dort aber, wo es sich um kontinentale oder küstennahe Bildungen handelt, stellenweise recht häufig sind, ergibt sich der Schluß, daß sie zwar Wasserbewohner waren, aber vielleicht Süßwasserbewohner, und daß sie nur durch die Flüsse in die Meere hinausgetragen sind.[1]) Für die untersilurischen und kambrischen Formen ist freilich vorläufig an einer marinen Lebensweise festzuhalten.

---

[1]) Pompeckj hat bereits seit einer Reihe von Jahren diese Anschauung in seinen Vorlesungen vertreten.

Literatur. *(Vergleiche die Zusammenstellung in Zittels ~~Lehrbuch~~ der Paläontologie. I. Teil: Invertebrata, 1910. — Außerdem* ***M. Laurie,*** *Anatomy and Relations of Eurypterida, 1893. —* ***G. Holm,*** *Neue Bearbeitung des Eurypterus Fischeri. Bull. Acad. Imperial Sci. St. Petersbourg (5),* **4**, *1896. —* ***Ch. D. Walcott,*** *Cambrian Geology and Palaeontology,* **2**, *Nr. 2: Middle Cambrian Merostomata. Smiths. Miscell. Collect., Vol.* **57**, *Nr. 2. Washington 1911.*

R. Wedekind.

Gilbert

William.

Geboren am 24. Mai 1544 in Colchester, gestorben am 30. November 1603 in London. Er studierte am St. Johns College in London, verbrachte dann 3 Jahre auf Reisen, vorwiegend in Italien. 1573 ließ er sich in London als Arzt nieder, 1599 wurde er zum Leibarzt der Königin Elisabeth ernannt. Gilbert ist der Begründer der Lehre vom Magnetismus, deren Grundlage er 1600 veröffentlichte. Neben seinen magnetischen unternahm er elektrische Untersuchungen, und er war es, der den Namen elektrische Kraft für die Anziehung des Bernsteins einführte. Die Kopernikanische Lehre fand in ihm ihren ersten Verteidiger in England. Seine Manuskripte und Apparate wurden bei dem Brand von London 1666 zerstört.

E. Drude.

Girtanner

Christoph.

1760 bis 1800. Er wurde geboren in St. Gallen, studierte in Göttingen, praktizierte eine Zeitlang in seiner Vaterstadt, machte größere Reisen durch die Schweiz, Frankreich und England und landete schließlich in Göttingen, wo er sich durch Privatvorlesungen und eine umfangreiche schriftstellerische Tätigkeit bekannt machte. Anfangs Anhänger wurde er später energischer Gegner der Brownschen Lehre, die er in einem zweibändigen Werk „Ausführliche Darstellung des Brownschen Systems der praktischen Heilkunde etc." (Göttingen 1797 bis 1798) mit Erfolg bekämpfte. Seine vernichtende Kritik schloß er mit folgenden Worten. „Nunmehr, da ich meinen mächtigen Gegner durch die Waffen der Vernunft bekämpft und ihn so zu Boden geworfen habe, daß er nicht wieder aufstehen kann, trete ich mit dem angenehmen Gefühl des Siegers vom Kampfplatze ab und hänge gleich den Gladiatoren des alten Roms meine Waffenrüstung auf." Uebrigens gehört Girtanner zu den Anhängern der Lehre vom amerikanischen Ursprung der Syphilis. Außerdem ist er einer der ersten gewesen, die auf die Entdeckung des Sauerstoffes durch Lavoisier aufmerksam gemacht haben. Es geschah

das in der Schrift „Anfangsgründe der antiphlogistischen Theorie“ (Göttingen 1792).

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Gladstone

John Hall.

Geboren am 7. März 1827, gestorben am 6. Oktober 1902 zu London, wo er Professor der Chemie an der Royal Society war. Als Schüler Liebigs hat er sich vielseitig in den verschiedenen Gebieten der anorganischen, organischen, physiologischen und der physikalischen Chemie betätigt. In letzterer Hinsicht sind seine Experimentaluntersuchungen über Refraktions- und Dispersions-Aequivalente, über elektrochemische Gegenstände sowie über die Wirkungsweise des „Kupfer-Zink-Paares“ auf organische Stoffe von Bedeutung. Auch über die Bekanntschaft alter Kulturvölker mit Metallen hat er Studien veröffentlicht. Wertvoll ist seine Biographie Faradays (deutsch 1882). Seine zahlreichen Abhandlungen erschienen meist in englischen Zeitschriften, besonders im Journal of the Chemical Society, in den Proceedings of the Royal Society, im Philosophical Magazine, einige auch in deutscher Bearbeitung (in den Annalen der Chemie, in dem Journal für praktische Chemie und in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft).

E. von Meyer.

Glas.

1. Begriff im technischen Sinne. 2. Darstellungsverfahren und Grenzen des Glasgebiets. 3. Haltbarkeit. 4. Grenzwerte der physikalischen Konstanten. 5. Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung. 6. Glasfarbstoffe. 7. Trübungsmittel.

1. Begriff im technischen Sinne. Glas bedeutet technisch den Inbegriff von chemisch ziemlich weit verschiedenen Stoffen, deren physikalische Eigenschaften innerhalb konventioneller oder durch den Gebrauch bestimmter Grenzwerte liegen, die infolgedessen nicht wissenschaftlich zu begründen sind. Die charakteristischen gemeinsamen Merkmale, welche „technische Gläser“ haben sollen, sind folgende: Amorpher Zustand (in diesen gelangen die bis jetzt bekannten Gläser durch Unterkühlung aus dem Schmelzfluß); chemische Homogenität (wie Lösungen z. B.); Starrheit bei den gewöhnlichen Gebrauchstemperaturen; hohe Lichtdurchlässigkeit (die im Gegensatz zur metallischen Absorption auch bei den stark gefärbten Gläsern vorhanden ist); geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit; endlich genügende Haltbarkeit an der Luft, in Berührung mit Wasser und gewissen anderen Reagenzien. — Viele im Handel so genannte „Gläser“, wie „Milchglas“, „Opalglas“, „Aventuringlas“ oder gar „Drahtglas“ sind demnach als mechanische Gemenge von Glas und anderen (unter Umständen ebenfalls glasigen) Stoffen zu betrachten, bei denen das eigentliche Glas auch dem physikalischen Verhalten nach überwiegt (Porzellan z. B. ist zum Teil glasig, aber überwiegend ist hier der kristallisierte Zusatz). Neuerdings ist man bemüht, wenigstens für gewisse Gebrauchszwecke exakte Grenzwerte (vgl. „Haltbarkeit“) festzulegen, nach denen die entsprechenden Produkte der Technik klassifiziert werden sollen. Wichtig sind solche Bestimmungen für die Materialprüfungsämter, auch für Zollfragen können sie von Wert sein.

Dis bis jetzt bekannten Zusammensetzungen enthalten, unter Berücksichtigung der Jenaer Gläser: SiO_2, B_2O_3, P_2O_5; Al_2O_3; Li_2O, Na_2O, K_2O; MgO, CaO, ZnO, BaO PbO, Sb_2O_3, As_2O_3 (geringe Mengen). Hierzu kann man noch als verwendbare Bestandteile zur Bildung farbloser oder wenig gefärbter Gläser rechnen: TiO_2, ZrO_2, SrO und Fluoride (Farbstoffe und Trübungsmittel s. unten).

2. Darstellungsverfahren und Grenzen des Glasgebiets. Die Oxyde werden in verschiedener Form zum Verschmelzen gebracht. SiO_2 wird eingeführt als natürlicher oder geschlämmter Quarzsand (auch Quarzit, Silikatgesteine, Silikate werden benutzt); B_2O_3 als Hydrat oder Borax; P_2O_5 in flüssiger Form; Al_2O_3 als Hydrat oder Kaolin; Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, BaO, ZnO als Karbonate, zum Teil als Sulfate oder (in kleinen Mengen) als Nitrate (Oxydation!), zum Teil als Oxyde (Zn, Mg, Ca); PbO als Mennige oder Glätte; Sb_2O_3, As_2O_3 als solche.

Die Mischung der Rohstoffe („Satz“, „Gemenge“) wird entweder in Tontiegeln, sogenannten Häfen oder in großen, für kontinuierlichen Betrieb eingerichteten, aus feuerfesten Tonsteinen erbauten Behältern, den sogenannten Wannen geschmolzen (Regenerativ(Gas-)ofen von Siemens). Die nötigen Temperaturen betragen, gemessen mit dem optischen Pyrometer von Wanner oder Holborn-Kurlbaum (nach dem Wienschen Gesetz: Temperatur = a: [b — log Intensität der Strahlung], für Rot C benutzt):

Einschmelztemperatur	Glasart
1000°	Phosphatglas
1100°	Schweres Bleisilikatglas
1130°	Boratglas
1320°	Schweres Baryum-Borosilikatglas
1370°	Gewöhnliches Bleisilikatglas,
1410°	Gewöhnliches Kalksilikatglas.

Diese Temperaturen haben nichts zu tun mit einem „Schmelzpunkt“. Das Glas hat

keinen Schmelzpunkt, sondern es ändert ganz allmählich seine Zähigkeit (bei der Abkühlung) oder seine Festigkeit oder Elastizität (beim Erhitzen): Es erweicht mit zunehmender Temperatur. Der Beginn der Erweichung liegt bei vielen Gläsern schon sehr tief (unter 300°).

Zur Läuterung der Schmelze (Blankschmelzen, Vertreibung der Gasblasen) geht man gewöhnlich 50 bis 100° über die Einschmelztemperatur. Um die Gaseinschlüsse leichter zum Entweichen zu bringen wird häufig Arsenik zugesetzt (0,2 bis 1%). Eine ganz andere Art der Behandlung erfordert die Darstellung des Quarzglases. Man schmilzt den Quarz am vorteilhaftesten im elektrischen Ofen bei über 2000° C. Homogene Stücke erhält man durch vorsichtiges Anwärmen der Kristalle auf 500° (Muffel) und plötzliches Einwerfen in den weißglühenden Ofen.

Der Glasbildung sind — abgesehen von der Einschränkung auf die verfügbaren Stoffe und Temperaturen — ziemlich enge Grenzen gezogen, einmal wegen der Fähigkeit der Schmelze zur Kristallisation, sodann wegen der Zersetzlichkeit. — Wie diese beiden Faktoren zusammenwirken, um aus dem Felde der möglichen schmelzbaren Mischungen die technisch brauchbaren Gläser abzugrenzen, sei hier an der Natron-Kalk-Silikatreihe betrachtet, welche weitaus die größte industrielle Bedeutung besitzt (Fensterglas, Spiegelglas, Hohlglas). Nach R. Schaller hat man zunächst die „obere Entglasungstemperatur“ zu ermitteln, d. h. die oberste Temperatur des Gleichgewichts zwischen dem abgeschiedenen Kristallisierten und der Schmelze. Ferner muß man die Größe der Zähigkeit (Viskosität) kennen, welche die flüssige Glasmasse zur Verarbeitung an der Pfeife geeignet macht; diese muß oberhalb der Entglasungstemperatur den richtigen Wert besitzen, denn wenn die Schmelze, um genügend zähflüssig zu sein, unter diese Temperatur abgekühlt werden müßte, so würde die Kristallisation eintreten. Die Haltbarkeit, d. h. die Verwitterungsfähigkeit der gewöhnlichen Gebrauchsgläser bestimmte Schaller titrimetrisch, in relativen Werten. In Figur 1 sind dargestellt für das System Na_2O—CaO—SiO_2 die Linien gleicher Zersetzlichkeit (ausgezogen) und die Linien gleicher Entglasungstemperatur (gestrichelt). Oberhalb des Punktes, welcher dem hypothetischen Doppelsilikat $Na_2O.CaO.6SiO_2$ entspricht (durch + bezeichnet), sind die Zusammensetzungen der Fenstergläser zu suchen. Weiter nach oben wird die Haltbarkeit zu gering, die Glasigkeit besser, nach den übrigen Seiten nimmt letztere ab. Auf der kalkärmeren Seite scheidet sich leicht SiO_2 ab, auf der anderen $CaSiO_3$ (als Wollastonit), nach der reinen Kieselsäure zu gibt es keine Gläser. Durch die Forderung, ein haltbares Glas herzustellen, wird der Glasschmelzer also in den Einschnitt hineingedrängt, der

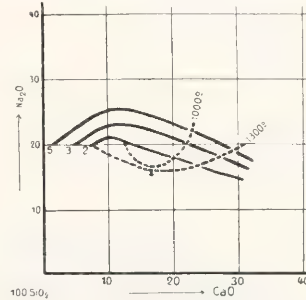


Fig. 1.

durch die Linien gleicher, für die Verarbeitung günstig gelegener Entglasungstemperatur und gleicher, noch zulässiger Zersetzlichkeit gebildet wird. — Bis jetzt gibt es die folgenden chemischen Klassen technisch dargestellter Glasarten:

I. Silikatgläser,
II. Alumosilikatgläser,
III. Borosilikatgläser,
IV. Alumo-Borosilikatgläser,
V. Boratgläser,
VI. Alumo-Boratgläser,
VII. Phosphatgläser,
VIII. Alumo-Phosphatgläser.

Darin ergeben sich mit Rücksicht auf die Alkalien folgende Gruppen:

A. Natrongläser,
B. Kaligläser,
C. Natron-Kaligläser,
D. Alkalifreie Gläser.

Innerhalb dieser Gruppen sind bis jetzt praktisch verwertet worden folgende Kombinationen mit schweren Metallen:

A. Gläser mit 1 Metall	B. Gläser mit 2 Metallen				C. Gläser mit 3 Metallen	
1	2	3	4	5	6	7
Mg						
Ca	—					
Zn	Mg, Zn	Ca, Zn			Ca, Zn, Pb	
Sb	—	—	—		—	—
Ba	—	Ca, Ba	Zn, Ba		Ca, Ba, Pb	Zn, Ba, Pb
Pb	—	Ca, Pb	Zn, Pb	Ba, Pb	—	—

	Aegyptischer Glasstab	Römische Urne	Rheinisches „Fensterglas"	Spiegelglas	Böhmisches Geräteglas von Kavalier	Englisches Kronglas $n_D = 1,52$	Kristallglas aus Baccarat
SiO_2	72,3	70,6	72,1	74,5	76,0	70,6	50,2
B_2O_3	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	1,2	1,8	2.2	1,2	0,6	—	—
Fe_2O_3	0,5	0,5					
Na_2O	20,8	18,9	12.3	15.9	7,6	2,0	—
K_2O	—	—	0,9	—	7,7	16 0	11,6
MgO	—	—	—	0,1	0,3	—	—
CaO	5,2	8,0	11,5	8,9	7,4	11,0	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	38,1
Sb_2O_3	—	—	—	—	—	—	—
As_2O_3	—	—	—	—	—	0,3	—
Mn_2O_3	—	0,5	—	—	Sp.	0,1	—
SO_2	—	—	0,6	—	—	—	—
Glühverlust	—	—	0,3	—	—	—	—
	100,0	100,3	19,9	100,6	99,6	100,0	99,9

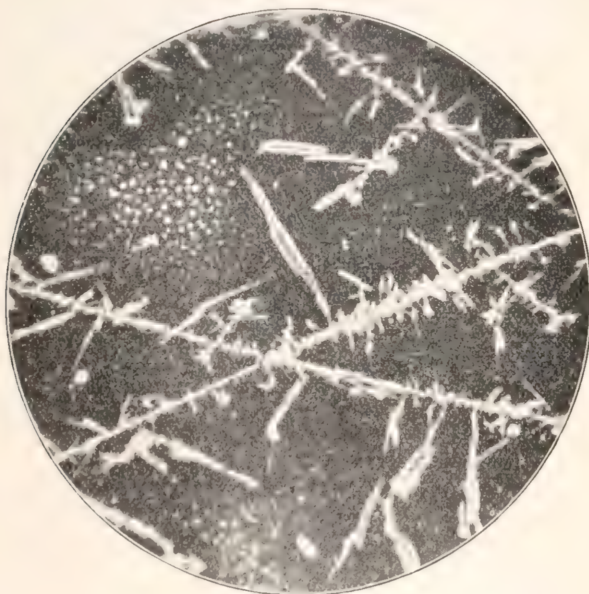
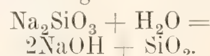


Fig. 2.

Das vollständige System der bekannten Gläser und ihrer physikalischen Eigenschaften ist in Fischers Handbuch der chemischen Technologie gegeben (E. Zschimmer, Glas). Die prozentische Zusammensetzung einiger technischer Gläser findet man in der oben stehenden Tabelle.

3. Haltbarkeit. Jedes Glas wird an der Luft oder in Berührung mit Wasser oder Lösungen mehr oder weniger stark zersetzt. Den wesentlichsten Einfluß übt das Wasser aus, indem es die Glassubstanz hydrolytisch spaltet, ein Vorgang, der, wie F. Mylius bemerkt hat, ganz analog ist der Reaktion zwischen Seife (fettsaures Alkali) und Wasser. Nach E. Warburg und T. Ihmori (s. das oben genannte Handbuch) bildet sich schon bei Berührung mit Wasserdampf eine alkalische Schicht, entsprechend der Gleichung:



$$Na_2SiO_3 + H_2O = 2NaOH + SiO_2.$$

Bei weiterer Verwitterung zieht das stark hygroskopische Alkalihydrat so lange Wasser an, bis der Dampfdruck der Lösung dieses Zersetzungsproduktes gleich dem Dampfdruck des äußeren Raums ist. Man beobachtet auf der hydrolysierten Fläche Tröpfchen oder Kristalle (s. Fig. 2), welche bei Anwesenheit von Kohlensäure in der Luft wesentlich aus Alkalikarbonat bestehen. Nach genügend langer Verwitterung oder durch Kochen in Wasser wird die Glasmasse schließlich in ein weißes, gipsähnliches, aus zeolithischen Verbindungen und freier SiO_2 bestehendes Produkt verwandelt. Umfangreiche Untersuchungen haben besonders R. Weber („Salzsäureprobe") und F. Kohlrausch („Leitfähigkeitsmethode") angestellt Weber empfiehlt als Normalzusammensetzung die Mischung



$$6SiO_2 : 1RO : 1R_2O.$$

Optisches Flintglas nD = 1,61	Jenaer Geräteglas (vor 1910)	Jenaer Normalglas für Thermometer	Jenaer Borosilikat-Kron nD = 1,51	Jenaer Barytflint nD = 1,58	Jenaer Fernrohrflint nD = 1,52	Jenaer Schwerstes Barytkron nD = 1,61	Jenaer Boratflint nD = 1,63	Jenaer Phosphatkron nD = 1,52
45,2	66,7	66,7	70,3	48,8	53,5	34,5	—	—
—	7,9	2,0	10,0	3,0	20,0	10,1	46,5	3,0
—	—	—	—		—		—	70,5
0,5	2,8	2,5	—	—	—	5,0	7,5	10,0
0,2	9,0	14,5	10,0	0,8	—	—	—	—
7,5	0,1	—	9,5	0,5	6,5	—	—	12,0
—	4,5	—	—	—	—	—	—	4,0
—	0,3	7,0	—	—	—	—	—	—
—	8,3	7,0	—	15,5	—	7,8	—	—
—	—	—	—	21,0	—	42,0	—	—
46,4	—	—	—	4,1	—	—	46,0	—
—	—	—	—	—	20,0	—	—	—
0,2	—	—	0,2	0,3	—	0,5	0,2	0,5
—	0,6	0,3	—	—	—	0,1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
100,0	106,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,2	100,0

Zur Prüfung der Haltbarkeit verwendet die Physikalisch-Technische Reichsanstalt die Eosinmethode von F. Mylius. Als Reagenz dient eine Lösung von 0,5 g Jodeosin ($C_{20}J_4O_5H_8$) in 1 l Aether, der mit Wasser gesättigt ist. Bei Berührung mit zersetzlichen Gläsern entstehen rotgefärbte, in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Salze vom Typus $C_{20}J_4O_5H_6 . R_2$, deren Menge in Milligramm pro Quadratmeter Glasoberfläche kolorimetrisch ermittelt wird:

a) nach 7tägiger Verwitterung der frischen Bruchfläche in bei 18° mit Wasserdampf gesättigter Luft: „Verwitterungsalkalität" = V.A.

b) nach Einwirkung eines wässerigen Auszugs (II. und III. der Tabelle) auf die 3 Tage mit H_2O vorbehandelte (I. Auszug) geblasene Oberfläche (geblasene Oberflächen sind widerstandsfähiger, als Bruchflächen oder geschliffene und polierte Flächen; wahrscheinlich verdampfen beim Blasen Alkalien und Borsäure und es entsteht so eine haltbarere kieselsäurereichere Schutzschicht): „Lösungsalkalität" = L.A.

Die Reichsanstalt setzte hiernach folgende hydrolytische Klassen der Verwitterbarkeit fest:

(Tabelle siehe nebenstehend.)

Bezeichnung (Klasse)	V.A	L.A II. Auszug 18° 7 Tage	L.A III. Auszug 80° 3 Std.
I. Wasserbeständige Gläser	0—5	0—5	0—20
II. Resistente Gläser	5—10	5—16	20—61
III. Härtere Apparatengläser	10—20	16—49	61—202
IV. Weichere Apparatengläser	20—40	49—202	202—809
V. Mangelhafte Gläser	> 40	> 202	> 809

Die Wirkung anderer Reagenzien (Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen) muß in jedem Falle durch besondere Versuche ermittelt werden (s. die umfangreiche Literatur über Haltbarkeit in dem oben genannten Handbuch).

4. Grenzwerte der physikalischen Konstanten. Der chemischen Mannigfaltigkeit, welche durch die von O. Schott hergestellten Jenaer Gläser für wissenschaftliche und besondere technische Zwecke den oben (s. 2) angegebenen Umfang angenommen hat, entspricht eine erheblich größere Variation der Konstanten als es bei den älteren gewöhnlichen Kalk- und Bleisilikatgläsern der Fall war. Rechnet man als extremste Zusammensetzung das Quarzglas hinzu, so ergibt sich folgende Uebersicht der Grenzwerte:

(Tabelle siehe nächste Seite.)

5. Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung. Am besten untersucht (auch am genauesten meßbar) sind die optischen Konstanten. Sie zeigen am deutlichsten, daß die Form der Abhängigkeit keine lineare Funktion darstellt, vielmehr treten oft Maxima oder Minima auf, wo es

Eigenschaften	Minimum	Maximum	Maßeinheiten
Mechanische Konstanten			
Spezifisches Gewicht	2,20	6,33	Wasser 4° C
Zugfestigkeit	3,5	8,5	kg, qmm
Druckfestigkeit	60	120	kg, qmm
Elastizitätsmodul	4700	7900	kg, mm
Elastizitätszahl (Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation)	0,197	0,319	—
Thermische Konstanten			
Spezifische Wärme zwischen 15 und 100°	0,0817	0,2318	g, Celsiusgrade
Absolute Wärmeleitfähigkeit bei 15°	$0{,}0_2100$	$0{,}0_2332$	cm, g, sec, Celsiusgr.
Kubischer Ausdehnungskoeffizient	$0{,}0_515$ (0 bis 1000°)	$0{,}0_4328$ (0 bis 100°)	—
Optische Konstanten			
Mittlerer Brechungsindex (Na-Licht)	1,4585	1,9626	Luft = 1
Relative Brechung $(n_D - 1)$: $(n_F - n_G)$	19,7	70,0	—
Elektromagnetische Konstanten			
Dielektrizitätskonstante ($\lambda = \infty$)	4,35	9,14	Luft = 1

sich um die Steigerung eines Mischungsbestandteils handelt, etwa analog dem Verhalten beim Schmelzen (Eutektikum). Die Wirkung der Basen auf den mittleren Brechungsindex (D) der Borsäure zeigt Figur 3 nach Abbe und Schott.

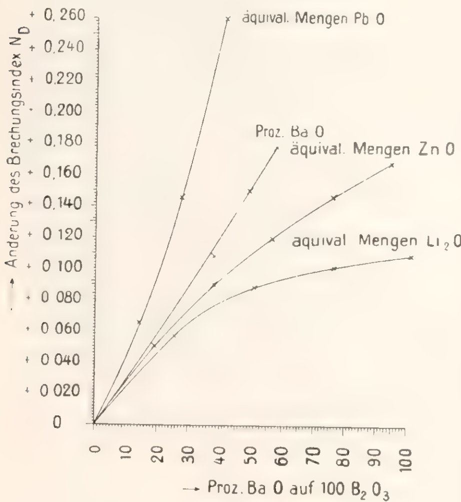


Fig. 3.

Aufgetragen ist die Erhöhung des Index 1,462 der reinen Borsäure durch x BaO auf 100 B_2O_3 und äquivalente Mengen Li_2O ZnO PbO, (s. das oben genannte Handbuch). Aehnlich verhält es sich mit dem Einfluß der Basen auf Kieselsäureglas (n_D 1,458) oder reines Alkalisilikatglas. Wie die Dispersion bei wechselnder Zusammensetzung von der Brechung abhängt, zeigt Figur 4. Die Kurve entspricht der mitt-

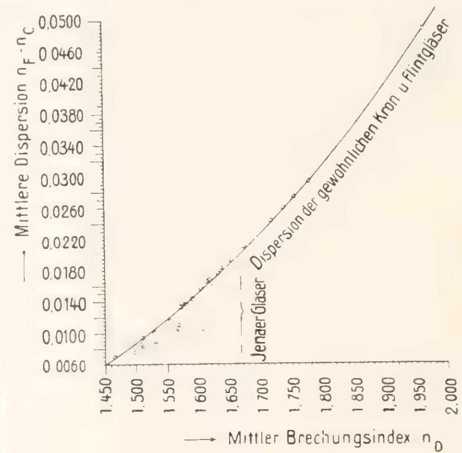


Fig. 4.

leren Dispersion der gewöhnlichen Alkalisilikatgläser, die Wirkung der übrigen Elemente ist unmittelbar ersichtlich. Auf diesen Studien beruht die Steigerung der Leistungsfähigkeit der modernen optischen Instrumente, insbesondere des Mikroskops, des Fernrohrs und des photographischen Objektivs.

Um die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit zu erkennen, ist zu bedenken, daß die aus den Hauptbestandteilen (Kieselsäure, Alkalien usw.) erschmolzene Glasmasse fast ausnahmslos durch Eisen, Titan, Mangan und andere Verunreinigungen gefärbt

ist. Mangan wird als „Entfärbungsmittel", d. h. zur Neutralisationfärbung gegen Eisen meist absichtlich zugesetzt; neuerdings auch Selen. Sieht man davon ab, so ist hauptsächlich die Gelbfärbung der Bleisilikat- und Boratgläser im sichtbaren Teil, und der Einfluß der schwereren Oxyde auf den ultravioletten Teil des Spektrums von Interesse. Die reinen Säuren B_2O_3 und SiO_2 besitzen eine hohe Lichtdurchlässigkeit. Das Quarzglas läßt bei $\lambda = 210\ \mu\mu$ in 2,8 mm Schichtdicke noch 56% der Strahlung durch, Jenaer Uviolglas bei $\lambda = 280\ \mu\mu$ in 1 mm Dicke ebenfalls 56% (nach Abzug der Reflexion). Bleioxyd wirkt stark absorbierend, ebenso die meisten Farbstoffe.

Von großer Bedeutung für die Wissenschaft und Technik ist die Kenntnis des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (linear $= \alpha$, kubisch $= 3\,\alpha$). Dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung haben zuerst O. Schott und A. Winkelmann studiert; aus den Versuchen von Schott gingen u. a. hervor: Ein thermisch (wie auch chemisch) bedeutend widerstandsfähigeres Geräteglas für chemische Zwecke und das bekannte Jenaer Glühlichtzylinderglas; ferner zwei für die Thermometrie unentbehrliche Gläser von geringer Depression und säkularer Hebung des Eispunktes, nämlich das Jenaer Normalglas 16^{III} und das Borosilikat-Thermometerglas 59^{III}. Weitere systematische Studien an molaren Zusammensetzungen haben L. Grenet und Chatenet durchgeführt (s. das obengenannte Handbuch).

Die für den Ausdehnungskoeffizienten, sowie für die übrigen physikalischen Konstanten versuchte lineare Darstellung:

$$K = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \ldots.$$

worin K den betreffenden Konstantenwert, x_1 x_1... die Gewichtsprozente der beteiligten Glasoxyde und a_1 a_2... Koeffizienten bedeuten, ergibt als Resultat die in nachstehender Tabelle verzeichneten Zahlenwerte:

Prozent Glasbestandteil	Molekulargewicht	Spezifisches Gewicht	Zugfestigkeit Fz.100	Druckfestigkeit Fd.100	Elastizitätsmodul (Zugmod.) Silikatgläser mit oder ohne Alkali, Ca, Zn, Pb, Al	Borosilikatgläser mit oder ohne Alkali, Mg, Ca, Zn, Al	Borat- und Phosphatgläser, Borosilikatflinte	Kubischer Ausdehnungs-Koeffizient $3\alpha.10^7$	Absolute Wärmeleitfähigkeit k. 10^5	Spezifische Wärme C. 10^4
x		a	a	a	a	a	a	a	a	a
SiO_2	60,3	2,3	9	123	70	70	70	0,8	316	1913
B_2O_3	70,0	1,9	6,5	90	—	60	25	0,1	200	2374
P_2O_5	142,08	2,55	7,5	76	—	—	70	2,0	—	1902
Al_2O_3	102,2	4,1	5	100	180	150	130	5,0	259	2074
Na_2O	62,0	2,6	2	60	61	100	70	10,0	70	—
K_2O	94,2	2,8	1	5	40	70	30	8,5	60	1860
MgO	40,32	3,8	1	110	—	40	30	0,1	371	2439
CaO	56,09	3,3	20	20	70	70	—	5,0	95	1903 8
ZnO	81,37	5,9	15	60	52	100	—	1,8	120	1248 8
BaO	153,37	7,0	5	62	—	70	30	3,0	126	672,
PbO	223,1	9,6	2,5	48	46	—	55	3,0	124	511,
Sb_2O_3	288,4	—	—	—	—	—	—	—	28	—
Beobachter	—	Winkelmann							Focke	W.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist bei den meisten Konstanten wenig befriedigend, da die Abhängigkeit eben keine lineare Funktion ist, jedoch gewinnt man innerhalb des Bereiches der technischen Zusammensetzungen immerhin ein ungefähres Bild der Wirkung. Wie sehr sich dieses mit der Auswahl der Glasarten ändert, wird aus den Koeffizienten des Elastizitätsmoduls deutlich. Am besten stimmt die Berechnung beim spezifischen Gewicht und der spezifischen Wärme, auch für die thermische Ausdehung erhält man leidliche genügende Werte.

6. Glasfarbstoffe. Zunächst folgt hier eine Aufzählung der Farben und der einfachen Farbstoffe, mit welchen sie (in geeigneten Gläsern) hervorgebracht werden können.

Rot. a) Rubinrot durch Kupferoxydul (wahrscheinlich metallisches Cu) oder Selen (in Verbindung mit CdS); b) Purpur durch metallisches Gold; c) Rosa durch Selen oder selenigsaure Salze (ohne CdS); d) Violettrot durch Manganoxyd.

Gelb. a) Reines Gelb durch Schwefelcadmium und andere Sulfide, Uranoxyd, auch Eisenoxyd; b) weniger rein durch

Nickeloxyd, Kohle; c) als Lasurfarbe durch metallisches Silber.

Grün durch Kupferoxyd (blaugrün), Chromoxyd (gelbliches Grün), Eisenoxyd und Eisenoxydul (Gelbgrün bis Blaugrün).

Blau durch Kobaltoxyd, Kupferoxyd (Farbe der $CuSO_4$-Lösung oder auch grünliches Blau).

Violett durch Nickeloxyd, Manganoxyd (rötliches Violett).

Schwarz durch Eisenoxyduloxyd.

Besonders reine, gesättigte Farben erhält man in Grün, Blau und Violett besser durch Mischungen gewisser Farbstoffe, z. B. Grün durch Chromoxyd + Kupferoxyd, Blau durch Kobaltoxyd + Kupferoxyd, Violett durch Nickeloxyd (oder Manganoxyd) + Kobaltoxyd.

A. Lecrenier unterscheidet nach der Wirkungsweise drei Klassen von Glasfarbstoffen:

1. Unmittelbare Farbstoffe. Sie erzeugen schon in der geringsten Spur eine Färbung, deren Intensität in einfacher Beziehung zu der Menge steht, in welcher der Farbstoff dem Glase zugesetzt wird. Zu dieser Klasse gehören die Oxyde der Metalle Co, Ni, Fe, Cu, Ca, Mn, Ur, ferner Eisenoxydul, Chromsäureanhydrit, Mangansuperoxyd, Manganoxydul, die Sulfide und Selenide der Alkalien und alkalischen Erden.

2. Sättigungsfarbstoffe. Ihre Wirkung beginnt erst bei einer gewissen Konzentration und liegt im allgemeinen nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen. Es gehören in diese Klasse das Kupferoxydul, die Goldverbindungen, die Silbersalze. In der Glastechnik bezeichnet man die von diesen Stoffen hervorgebrachten Farben als „Anlauffarben“. Um z. B. das Rubinrot des Kupferoxyduls zu erzeugen, genügt es nicht, dem Glasflusse eine beliebige Menge Cu_2O einzuverleiben. Das Glas bleibt zunächst farblos bis zu dem Augenblicke, wo der zugesetzte Farbstoff einen gewissen Prozentsatz erreicht (der sich nach der Zusammensetzung des Glases richtet). Ist dieses Minimum des Gehaltes aber einmal erreicht, dann wird die Färbung plötzlich so intensiv, daß es praktisch unmöglich scheint, eine kontinuierliche Abstufung vom blassen Rosa bis zum starken Rubinrot zu erreichen. Aehnlich verhalten sich Gold und Schwefelcadmium.

3. Zementfarbstoffe, auch Lasurfarbstoffe genannt. Aehnlich wie der Zementstahl aus Schmiedeeisen entsteht, indem Kohlenstoff in die Oberflächenschicht eindringt und chemisch gebunden wird, so lassen sich durch Zementation gefärbte Gläser herstellen. Bestreicht man z. B. das Glas mit einer in Wasser angerührten Mischung von rotem Ocker und einem geeigneten Silbersalz (Chlorür, Sulfür, Phosphat, Chromat usw.), so zeigt es nach dem Einbrennen in der Malermuffel (bei schwacher Rotglut) und Reinigen eine goldgelbe Färbung, die sich in die Glasmasse hinein bis zu einer gewissen Tiefe fortsetzt. Aehnlich erhält man auch die Kupferrubinfärbung.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Zusammensetzung des Glases hat R. Zsigmondy eingehend studiert.

7. **Trübungsmittel.** Feines Glaspulver erscheint kreideweiß. Ebenso wirken dichte Schäume von Blasen im Glase oder fein verteilte, obwohl durchsichtige Tröpfchen oder Kristalle von anderer Brechung, als die Grundmasse besitzt. Diese Erscheinung beruht auf der Zerstreuung oder Diffusion des Lichtes durch vielfache Reflexion. Sind die suspendierten Teilchen gegenüber der Wellenlänge λ des auftretenden Lichtes klein, dann folgt aus der Theorie für die Intensität i des diffus reflektierten Lichtes:

$$i = \frac{C}{\lambda^4},$$

wo C eine Konstante bedeuten möge, die von der Natur des Mediums und des Trübungsmittels abhängt. Je kleiner λ, desto intensiver die zurückgeworfene Strahlung, daher der bläuliche Schein der opaleszierenden Emulsionen. Für die durchgehenden Strahlen folgt daraus, daß umgekehrt die längeren Wellen am wenigsten geschwächt erscheinen, daher die rote oder gelbe Färbung des „Milch- und Opalglases“ im durchfallenden Licht. Diese mit der Absorption vergleichbare Auswahl des Spektrums getrübter Gläser findet nicht mehr statt, wenn gröbere Teilchen in dem Glase suspendiert sind, die, an sich weiß und undurchsichtig, das Licht zerstreuen und, im Durchschnitt genommen, gleichmäßig schwächen. Man bezeichnet Glassuspensionen dieser Art als „Alabasterglas“. Der Name Glas bezieht sich natürlich nur auf die Grundmasse, welche entweder teilweise entglast ist oder ein zweites Glas suspendiert enthält, womit die Homogenität aufgehoben wird.

Zur Herstellung von Opalglas oder Milchglas bedürfte es keiner besonderen Trübungsmittel in Form von fremden Zusätzen zur Glasmasse, wenn diese die geeignete Zusammensetzung hätte, um bei der Arbeit durch Entglasung oder Entmischung trüb anzulaufen. Darauf richtet man sich aber gewöhnlich nicht ein, vielmehr will man das gewöhnlich geschmolzene und bewährte „Klarglas“ nach Belieben in Opalglas („Nebelglas“) oder Milchglas verwandeln. Hierzu dienen dann hauptsächlich Phosphate oder Fluoride und

andere Verbindungen, die kristallinische Ausscheidungen bilden. Vgl. die Ausführungen in dem untengenannten Handbuch.

Literatur. ***Chr. Dralle,*** *Die Glasfabrikation. München u. Berlin 1911.* — ***J. Henrivaux,*** *Le verre et le cristal. Paris 1897.* — ***H. Hovestadt,*** *Jenaer Glas. Jena 1900.* — ***G. Tammann,*** *Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.* — ***E. Zschimmer,*** *Die Glasindustrie in Jena. Jena 1909.* — ***Derselbe,*** *Band Glas in Fischers Handbuch der chemischen Technologie. Leipzig 1913.*

E. Zschimmer.

Glaskopf.

Eigentümliche konzentrisch-schalige und gleichzeitig radialfaserige Texturen besonders bei Eisen- und Manganerzen (vgl. den Artikel „Sphärolithe").

Glauber

Johann Rudolf.

Geboren 1604 zu Karlstadt in Franken ist Glauber nach einem höchst unsteten Leben in Oesterreich, am Rhein, in Holland, wo er den iatrochemischen Bestrebungen seiner Zeit gemäß medizinische und chemische Arkana (Heilmittel) herstellte und vertrieb, 1668 zu Amsterdam gestorben. Während Glauber auf der einen Seite als Kind seiner Zeit höchst phantastischen und abergläubischen Vorstellungen zugänglich war, hat er sich andererseits vielfach als nüchterner guter Beobachter bewährt und wichtige Tatsachen zuerst beschrieben. Das Glaubersalz, sal mirabile Glauberi, trägt seinen Namen; viele Metallchloride hat er zuerst hergestellt, im Gebiete der Mineralfarben und der Färberei manche wichtige Vorschrift gegeben. Auch als Nationalökonom zeigte Glauber einen weiten Blick und große Begabung für wirtschaftliche Fragen, wie sein sechsbändiges Werk: „Des Teutsch-Landes Wohlfahrth" (Amsterdam 1656 bis 1660) erkennen läßt. Seine zahlreichen Einzelschriften sind zusammengefaßt worden in dem 1715 in Leipzig erschienenen Werke Glauberus concentratus oder Kern der Glauberschen Schriften.

E. von Meyer.

Glaukonit.

Grünsande = Sande mit Glaukonit. Glaukonit ist ein Kalium-Eisen-Aluminiumsilikat, kommt in Form von kleinen grünen Körnchen oder als Ausfüllung in Foraminiferenschalen vor und bildet sich im Meere hauptsächlich an flußarmen Küsten.

Gleichgewicht.

Einleitung. Bleibt der Zustand eines mechanischen Systems unverändert, solange die Kräfte, die von anderen Systemen aus einwirken nicht geändert werden, so sagt man, das System sei im „Gleichgewicht" und den Zustand selbst bezeichnet man als „Gleichgewichtszustand". Der Ausdruck ist auf die Vorstellung zurückzuführen, daß die Kräfte, die bestrebt sind den Zustand abzuändern, sich gerade das Gleichgewicht halten, etwa wie zwei gleiche Gewichte, die an einem Hebel in gleicher Entfernung vom Stützpunkt angreifen. Zuweilen wird der Begriff des Gleichgewichtszustandes auch auf Bewegungszustände ausgedehnt, indem man von der Lagenänderung absieht und nur gewisse Größen, die bei der speziellen Bewegung unverändert bleiben, ins Auge faßt. So sagt man im allgemeinen von Körpern oder Systemen, die eine geradlinige gleichförmige Translation erleiden, daß sie im Gleichgewicht sind, da die Kräfte in diesem Falle denselben Bedingungen genügen, wie beim Ruhezustande. Weiterhin wird aber oft eine sogenannte „stationäre" Bewegung, die nicht in geradlinig gleichförmiger Bewegung besteht, ebenfalls als Gleichgewichtszustand angesehen, indem man z. B. bei dem rotierenden Kreisel nur die Neigung der Kreiselachse und die Rotationsgeschwindigkeit als Zustandsgrößen betrachtet und von der der Drehung entsprechenden Lagen-

änderung der einzelnen Teile absieht (die Drehung wird als „verborgene Bewegung“ betrachtet). Demnach ist z. B. ein um die vertikale Achse rotierender aufrechter Kreisel ebenso im „Gleichgewicht“, wie ein in der Luft gleichförmig fortschreitendes Flugzeug. Eine noch weiter gehende Verallgemeinerung des Gleichgewichtbegriffs ist das „statistische Gleichgewicht“, bei dem wir nicht nur von der „verborgenen Bewegung“, d. h. von den Lagenänderung der Systemteile absehen, sondern auch von den Größen, die wir als Zustandsgrößen ansehen, statt einer strengen Konstanz nur einen konstanten zeitlichen Mittelwert fordern. Als statisches Gleichgewicht von Systemen, die aus sehr zahlreichen Teilen (Molekeln) bestehen, wird namentlich das „thermodynamische Gleichgewicht“ angesehen.

Die Mechanik liefert zwei Methoden, um zu entscheiden, ob ein System den Gleichgewichtsbedingungen genügt:

erstens kann man die Kräfte betrachten, die auf das System wirken und prüfen, ob sie in ihrer Wirkung sich gegenseitig aufheben,

zweitens kann man ein Arbeitsprinzip anwenden, indem man die Arbeit berechnet, die die Kräfte bei einer gedachten Veränderung der Lage leisten würden. Das Verschwinden dieser Arbeit ist die Bedingung dafür, daß die Kräfte sich das Gleichgewicht halten.

Die erste Methode — die Prüfung des „Kräftegleichgewichts“ — hat den Vorteil der Anschaulichkeit, hat aber den Nachteil, daß jeder geometrische Zwang, jede Art der Verbindung durch besonders eingeführte Kräfte (Reaktionskräfte, innere Spannungen) berücksichtigt werden muß. Das Arbeitsprinzip — das als „Prinzip der virtuellen Arbeiten“ bezeichnet wird — hat demgegenüber den Vorteil, daß Reaktionskräfte, die keine Arbeit leisten, überhaupt außer acht gelassen werden können und innere Kräfte nur in der Form von Arbeit und Energie in die Rechnung eintreten. Das Arbeitsprinzip kann daher weit über die Grenzen der eigentlichen Mechanik hinaus verallgemeinert werden und man gelangt in dieser Weise z. B. zu einer phänomenologischen Theorie des „thermodynamischen Gleichgewichts“, d. h. zu einer summarischen Behandlung der Erscheinungen, deren eigentliche, tiefergehende Analyse nur die statische Mechanik liefern kann.

Damit ein System in der Tat dauernd in einem Zustand beharren kann, genügt es nicht, daß die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Man hat außerdem zu prüfen, ob das Gleichgewicht stabil sei, d. h. ob eine genügend kleine Störung nur eine kleine Modifikation der Zustandsgrößen, also nur eine Bewegung innerhalb enger Grenzen in der Nähe des Gleichgewichtzustandes zur Folge hat oder aber den Gleichgewichtzustand zerstört. In dem zweiten Falle wird ein Zustand — wenn auch streng genommen die Bedingungen des Gleichgewichts erfüllt sind — sich praktisch doch nicht dauernd halten können. Die Stabilitätsfrage kann ebenfalls nach zwei Methoden entschieden werden, indem man entweder die Bewegung berechnet, die bei einer geringfügigen Aenderung der Zustandsgrößen eintreten würde („Methode der kleinen Schwingungen“) oder aber durch Erweiterung des oben erwähnten Arbeitsprinzips („Prinzip vom Minimum der potentiellen Energie“).

Die erwähnten Fragestellungen und Methoden bilden den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen.

I. Das Gleichgewicht der Kräfte.

1. Gleichgewicht an einem Massenpunkt. Ein Massenpunkt ist im Gleichgewicht, falls die Resultierende der Kräfte, die auf ihn wirken, verschwindet. Diese Aussage setzt das Axiom voraus, daß die Wirkung zweier Kräfte, die an demselben Punkt angreifen, stets durch die Wirkung einer einzigen Kraft ersetzt werden kann, welche aus den beiden durch Zusammensetzung nach der Parallelogrammkonstruktion entsteht. Ist die durch wiederholte Anwendung des Parallelogrammsatzes gewonnene Resultierende gleich Null, so halten die Kräfte einander das Gleichgewicht.

Sind zwei Kräfte, die an einem Massenpunkt angreifen, im Gleichgewicht, so müssen sie demgemäß gleich und dem Sinne nach entgegengesetzt sein. Sind drei Kräfte im Gleichgewicht, so liefern je zwei von ihnen eine Resultierende, die der dritten dem absoluten Betrage nach gleich und entgegengesetzt gerichtet ist. Drei Kräfte im Gleichgewicht liegen also stets in derselben Ebene. Im allgemeinen bilden Kräfte, falls sie im Gleichgewicht sind, einen geschlossenen Linienzug, wie dies aus wiederholter Anwendung des Parallelogrammsatzes unmittelbar folgt (s. Fig. 1).

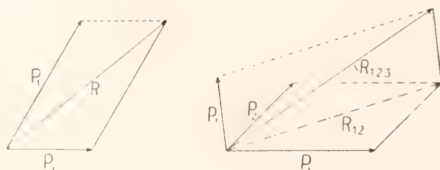


Fig. 1.

Ist der Punkt in seiner Bewegungsfreiheit gehindert, so muß der geometrische Zwang durch Einführung besonderer Kräfte berücksichtigt werden. Ruht z. B. ein schwerer Punkt auf einer wagerechten Ebene, so muß man, um mit dem obigen Prinzip im Einklang zu bleiben, annehmen, daß von der Fläche aus auf den Punkt eine Kraft ausgeübt wird, die die Wirkung der Schwere aufhebt. Ist die Fläche sehr glatt, so nimmt man an, daß nur eine Kraft vorhanden ist, die das Eindringen des Körpers verhindert, dagegen keine, die die Bewegung längs der Fläche hindern würde. Eine solche Fläche nennt man „reibungslos"; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nur eine zur Fläche „senkrechte Reaktionskraft" auszuüben vermag.

Aus dieser Festsetzung folgt, daß ein Massenpunkt auf einer reibungslosen Fläche dann und nur dann im Gleichgewicht ist, falls die äußeren Kräfte eine zur Fläche senkrechte (bei einseitiger Hinderung der Bewegungsfreiheit nach dem Innern der Stützfläche gerichtete) Resultierende liefern. Die senkrechte Reaktionskraft ist dann gleich der Resultierenden der übrigen Kräfte und ihr entgegengesetzt gerichtet.

2. Gleichgewicht eines Massenpunktes mit Berücksichtigung der Reibung. Die Erfahrung zeigt, daß an jeder Fläche außer der normalen Reaktionskraft eine „Reibungskraft" auftritt, die die Bewegung längs der Fläche hindert. Es wird im allgemeinen als empirische Regel angenommen, daß die Reibung einen oberen Grenzwert nicht überschreiten kann, der proportional ist mit der zwischen den zwei sich reibenden Flächen auftretenden Druckkraft; der Proportionalitätsfaktor — Reibungskoeffizient genannt — hängt von der „Rauhigkeit" der Flächen ab. Im Falle eines Massenpunktes, der auf einer rauhen Fläche ruht, ist der Druck zwischen dem Punkt und der Fläche durch die senkrechte Reaktionskraft (N) gegeben, so daß wir für die Reibung (R) die Ungleichung

$$R \leq f N$$

(f der Reibungskoeffizient) anschreiben können. Aus dieser Ungleichung folgt, daß die Resultierende der von der Fläche ausgeübten Kräfte stets einen Winkel mit der Flächennormalen bildet, der kleiner ist, als der „Reibungswinkel" α, d. h. der Winkel, dessen trigonometrische Tangente $\operatorname{tg}\alpha = f$ ist. Während also beim Gleichgewicht an der reibungslosen Fläche die Resultierende der äußeren Kräfte mit der Flächennormalen zusammenfallen muß, genügt es bei der rauhen Fläche, daß die Resultierende innerhalb eines Kegels („Reibungskegel") fällt, den man mit der Oeffnung α um die Flächennormale beschreiben kann.

Die einfachste Anwendung des letzten Satzes bildet das Gleichgewicht eines schweren Punktes auf einer schiefen Ebene (Fig. 2).

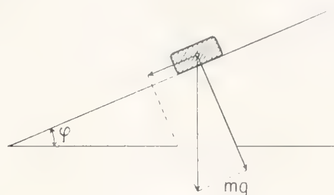


Fig. 2.

Die einzige äußere — nicht von der Unterlage herrührende — Kraft ist die Schwere vom Betrage mg (m Masse, g Beschleunigung der Schwere). Diese fällt offenbar innerhalb des Reibungskegels, solange der Neigungswinkel φ der schiefen Ebene kleiner ist als der Reibungswinkel. Man erhält daher folgende Methode für Bestimmung des Reibungskoeffizienten: man bestimmt jenen Grenzwert des Neigungswinkels, bei dem der Massenpunkt noch gerade in Ruhe bleibt; dieser Grenzwert liefert unmittelbar den Reibungswinkel und die trigonometrische Tangente den Reibungskoeffizienten. Fragen wir nach der Größe der Reaktionskraft und der Reibung, so liefert die Zerlegung der vertikalen Schwerkraft die beiden Gleichungen

$$N = mg \cos\varphi$$
$$R = mg \sin\varphi$$

und aus der Bedingung

$$R \leq Nf$$

folgt

$$mg \sin\varphi \leq f\, mg \cos\varphi$$
$$\operatorname{tg}\varphi \leq f$$
$$\varphi \leq \alpha,$$

wie wir bereits gefunden haben.

3. Gleichgewicht am starren Körper. Der Momentensatz. Für die Gleichgewichtsbedingung der Kräfte an einem starren Körper brauchen wir ein zweites Axiom; dies sagt aus, daß zwei Kräfte, die an zwei Punkten eines starren Systems angreifen, sich das Gleichgewicht halten, falls sie in die Verbindungslinie der beiden Punkte fallen, gleich groß und entgegengesetzt gerichtet sind.

Das neue Axiom ist gewissermaßen eine Erweiterung des ersten Axioms, das die Ersetzung zweier Kräfte durch die Resultierende erlaubt, falls sie an demselben Punkt angreifen. Das zweite Axiom ermöglicht nun die Zusammensetzung zweier Kräfte, sobald ihre Wirkungslinien sich schneiden. Es ist nämlich klar, daß auf Grund des neuen Axioms jede Kraft in ihrer eigenen Wirkungslinie sich beliebig verschieben läßt,

ohne das Gleichgewicht zu stören. Greift z. B. eine Kraft P im Punkte A an, und wollen wir dieselbe nach B verschieben, so können wir in B zunächst zwei gleiche und entgegengesetzt gerichtete Kräfte P und —P hinzufügen, ohne an dem System etwas zu ändern, da diese sich nach dem ersten Axiom aufheben; andererseits heben sich nach dem zweiten Axiom P in A und —P in B ebenfalls auf, so daß schließlich nur P in B übrig bleibt; d. h. die Kraft kann von A nach B verschoben werden, ohne daß an dem System irgendwelche Aenderung eintreten würde.

Für das Gleichgewicht eines starren Körpers ist es demnach gleichgültig, in welchem Punkte ihrer Wirkungslinie eine Kraft angreift. Während die Kraft im allgemeinen durch Größe, Richtung und Angriffspunkt gegeben wird, kommt für die Statik des starren Körpers statt des Angriffspunktes nur die Angriffslinie in Betracht.

Die beiden Axiome können auch in der Form zusammengefaßt werden, daß die Kräfte, die an einem starren Körper angreifen, an ihre Wirkungslinie gebundene Vektoren sind, die sich nach den Regeln der Vektoraddition zusammensetzen lassen.

Aus dem Umstande, daß eine Kraft in ihrer Wirkungslinie beliebig verschoben werden kann, folgt unmittelbar, daß eine Kraft vollständig gegeben ist durch ihre Größe, Richtung, und durch ihr „Moment" in bezug auf einen beliebigen Punkt. Unter „Moment" einer Kraft in bezug auf einen Punkt verstehen wir allgemein einen Vektor, der senkrecht steht zu der durch die Kraft und den Bezugspunkt durchgelegten Ebene und dessen Größe durch das Produkt der Kraft mit ihrem Hebelarm (mit dem normalen Abstand der Wirkungslinie vom Bezugspunkt) gegeben ist. Diese Größe ist gleich der doppelten Fläche des Dreiecks, das man erhält, falls man Anfangs- und Endpunkt der Kraft mit dem Bezugspunkt verbindet. Man bezeichnet das Moment als „Vektorprodukt" der Kraft und des zum Angriffspunkt führenden Fahrstrahls.

Wie die elementare Vektorrechnung zeigt, ist das Moment eine additive Eigenschaft der Kräfte, d. h. das Moment der Resultierenden (der „Vektorsumme" der Komponenten) ist gleich der Resultierenden (Vektorsumme) der Momente der Komponenten. Man nennt diesen Satz den Momentensatz oder den „Varignonschen" Satz. Daraus folgt, wie wir es gleich zeigen wollen, daß ein beliebiges Kraftsystem stets reduziert werden kann auf eine „resultierende Kraft" und auf ein „resultierendes Moment" in bezug auf einen beliebig gewählten Punkt. Zwei Kraftsysteme sind äquivalent, falls sie dieselbe resultierende Kraft und dasselbe resultierende Moment liefern und insbesondere ist ein Kraftsystem, das an einem starken Körper angreift, dann und nur dann im Gleichgewicht, falls die resultierende Kraft und das resultierende Moment beide verschwinden.

Die Reduktion von Kraftsystemen ist besonders einfach, falls alle Kräfte in derselben Ebene liegen und so wollen wir uns zunächst auf diesen Fall beschränken.

4. Statik ebener Kraftsysteme. Die Reduktion ebener Kraftsysteme kann analytisch oder graphisch geschehen.

a) Rechnerische Reduktion. Bezeichnen wir die Kraftkomponenten mit X, Y, die Koordinaten des Angriffspunktes mit x, y und rechnen das Moment positiv, wenn die Kraft in positivem Sinne (von der x-Achse zur y-Achse) dreht, so ist das Moment gleich

$$M = Yx - Xy$$

Sind also n Kräfte durch ihre Komponenten und ihre Angriffspunkte gegeben, so sind die „Komponenten der resultierenden Kraft"

$$R_x = \sum_1^n X_i$$

$$R_y = \sum_1^n Y_i$$

und das resultierende Moment

$$M = \sum_1^n (Y_\iota x_\iota - X_\iota y_\iota)$$

Daraus folgt, daß sobald R_x und R_y nicht beide Null sind, die Wirkungslinie der Resultierenden stets so bestimmt werden kann, daß ihr Moment gleich ist dem Gesamtmoment des Systems. Wir haben nur, falls die Koordinaten des Angriffspunktes der Resultierenden mit ξ, η bezeichnet werden

$$R_y \xi - R_x \eta = \sum_1^n (Y_\iota x_\iota - X_\iota y_\iota) = M.$$

zu setzen und diese Gleichung bestimmt eine gerade Linie als Wirkungslinie der Resultierenden.

Einen Ausnahmefall liefert $R_x = R_y = 0$. Ist dann M verschieden von Null, so ist das System äquivalent einem resultierenden Moment, dessen Größe — wie man leicht einsieht — von dem Bezugspunkt unabhängig ist. Man sagt auch, das System ist gleichwertig einem „Kräftepaar", d. h. zwei gleichen und entgegengesetzt gerichteten Kräften, deren Abstand so bestimmt ist, daß das Produkt Kraft $\times$ senkrechter Abstand (Hebelarm des Kräftepaares) M beträgt; ein solches Gebilde liefert augenscheinlich für einen beliebigen Punkt der Ebene dasselbe Moment M.

Ist schließlich $R_x = R_y = M = 0$, so ist das System im Gleichgewicht.

b) Graphische Reduktion. Ein sehr einfaches graphisches Verfahren zur Reduktion von ebenen Kraftsystemen liefert die Methode des sogenannten Seilpolygons. Wir nehmen z. B. vier Kräfte P_1, P_2, P_3, P_4, (Fig. 3) gegeben nach Größe und Wirkungslinie. Statt die Kräfte miteinander zum Schnitt zu bringen und nach dem Parallelogrammsatze zusammenzusetzen, fügen wir Hilfskräfte $P_{01} \ldots P_{40}$ hinzu derart, daß drei Kräfte, die in einem Punkte zusammenlaufen, stets im Gleichgewicht sind. Da die Kräfte $P_{12} \ldots P_{34}$ in positivem und negativem Sinne hinzugefügt werden, ändern sie an dem System überhaupt nichts, es bleiben also die erste und die letzte Hilfskraft P_{01} und P_{40} übrig und falls wir die Kräfte so bestimmt haben, daß je drei in einem Punkte zusammenlaufenden Kräfte im Gleichgewicht sind, so ist offenbar das erweiterte System im Gleichgewicht, d. h. die Resultierende der Kräfte P_{01} und P_{40} ist gleich und entgegengesetzt gerichtet der Resultierenden des ursprünglich gegebenen Kraftsystems und hat dieselbe Wirkungslinie.

Es erübrigt daher die Hilfskräfte so zu bestimmen, daß je drei in einem Punkte zusammenlaufenden Kräfte sich das Gleichgewicht halten. Dies geschieht in einfachster Weise durch folgende Konstruktion: wir tragen die Kräfte P_1, P_2, P_3, P_4 nacheinander in einem Linienzug (nach Größe und Richtung) auf, und verbinden Anfangs- und Endpunkte mit einem beliebigen Punkt 0. Wählen wir die Hilfskräfte nach Richtung und Größe gleich den Verbindungsstrecken, so bilden je drei Kräfte, die in einem Punkte des „Seilpolygons" zusammenlaufen, im „Kraftpolygon" ein geschlossenes Dreieck, so daß unsere Bedingung erfüllt ist.

Wir erhalten somit die Resultierende nach Größe und Richtung, indem wir den Linienzug $P_1 \ldots P_4$ im Kraftpolygon schließen und ihre Wirkungslinie, falls wir die erste und letzte Hilfskraft im Seilpolygon zum Schnitt bringen. Ein Ausnahmefall wird dadurch gebildet, daß die Kräfte einen geschlossenen Linienzug bilden; in diesem Falle werden die Hilfskräfte P_{01} und P_{40} parallel; die Resultierende ist offenbar ein Kräftepaar. Fallen insbesondere die Hilfskräfte P_{01} und P_{40} auch im Seilpolygon zusammen, so ist das System im Gleichgewicht.

Die Bedingung des Gleichgewichts ist somit ein je in sich geschlossenes Kraft- und Seilpolygon.

5. Gleichgewichtsbedingungen eines starren Körpers beim ebenen Kraftsystem. Wirken auf einen starren Körper Kräfte, die in einer Ebene liegen, so ist der Körper im Gleichgewicht, falls die Kräfte die Resultierende Null und in bezug auf jeden beliebigen Punkt das resultierende Moment Null liefern. Sind sämtliche Kräfte gegeben, so liefern diese Bedingungen das Gleichgewichtskriterium, sind unbestimmte Reaktionskräfte vorhanden, so werden diese durch die Gleichgewichtsbedingungen bestimmt, soweit die Anzahl der zu bestimmenden Größen drei nicht übersteigt. Ist das letztere der Fall, so ist das Problem statisch unbestimmt.

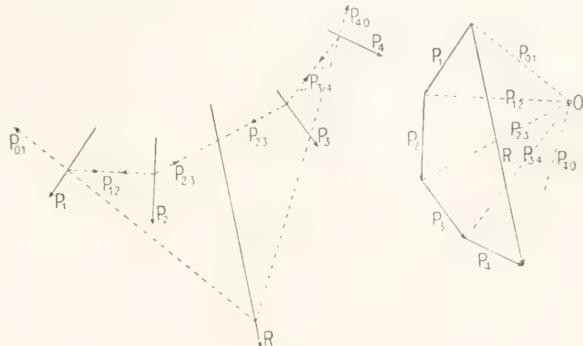


Fig. 3.

Wir wollen einige wichtige Sonderfälle betrachten:

a) Ist der Körper um eine Achse drehbar, so ist er im Gleichgewicht, wenn das Moment der Kräfte in bezug auf die Achse verschwindet.

b) Ruht ein Körper auf zwei reibungslosen Stützflächen, so sind die Wirkungslinien der Reaktionskräfte durch die Flächennormalen gegeben; der Körper ist folglich im Gleichgewicht falls die Resultierende durch den Schnittpunkt der Normalen geht (Fig. 4). Wird der eine freie Stützpunkt durch einen festen Punkt ersetzt, so ist der Körper bei beliebigen Kräften in Gleichgewicht und die Reaktionskräfte sind eindeutig gegeben. Werden beide Stützpunkte

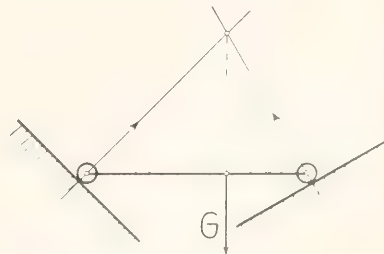


Fig. 4.

durch feste Punkte ersetzt, so reichen die Gleichungen zur Bestimmung der Reaktionskräfte nicht aus.

c) Ruht der Körper auf zwei mit Reibung behafteten Stützflächen (Fig. 5), so ist er im Gleichgewicht, falls die Wirkungslinie der Resultierenden durch den gemeinsamen Teil der beiden Reibungskegel geht.

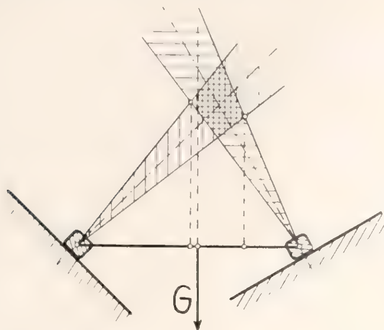


Fig. 5.

6. Statik räumlicher Kraftsysteme. Die Statik räumlicher Kräfte wird dadurch verwickelt, daß zwei Kräfte die sich nicht schneiden und auch nicht parallel sind, nicht durch eine Resultierende ersetzt werden können. Demzufolge kann ein räumliches Kraftsystem im allgemeinen nicht auf eine einzige resultierende Kraft oder ein resultierendes Moment reduziert werden, sondern es ist im allgemeinen gleichwertig der Gesamtheit einer Kraft und eines Kräftepaars. Ein solches Gebilde nennt man eine „Kraftschraube".

Wir können zunächst leicht zeigen, daß ein beliebiges Karftsystem auf zwei im allgemeinen sich nicht schneidende Kräfte zurückgeführt werden kann; es genügt nachzuweisen, daß drei Kräfte stets auf zwei reduziert werden können. Es seien P_1, P_2, P_3 drei Kräfte; wir können annehmen, daß keine der drei sich schneiden oder parallel sind, da sonst die Zusammensetzung bereits möglich ist. Wir legen eine beliebige Ebene durch P_3, und nennen die Schnittpunkte derselben mit P_1 und $P_2 O_1$ und O_2. Zerlegen wir nun P_3 in zwei Komponenten, die durch O_1 und O_2 gehen, so können wir diese weiter mit P_1 und P_2 zusammensetzen, wodurch die Reduktion bereits erreicht ist. Setzt man das Verfahren weiter fort, so muß man bei beliebig vielen Kräften schließlich zu zwei Kräften gelangen und nach der relativen Lage und Größe derselben ergeben sich folgende Fälle:

α) die beiden Kräfte sind gleich entgegengesetzt gerichtet und fallen in dieselbe Wirkungslinie: das System ist alsdann im Gleichgewicht,

β) die beiden Kräfte sind gleich und entgegengesetzt gerichtet, wirken aber in verschiedenen parallelen Geraden: das System ist gleichwertig einem einzigen Kräftepaar,

γ) die beiden Kräfte sind nicht gleich und entgegengesetzt gerichtet, aber sie schneiden sich oder sie sind parallel: das System hat als Resultierende eine einzige Kraft,

δ) die beiden Kräfte schneiden sich nicht und sind auch nicht parallel: die Resultierende ist eine Kraftschraube.

Die Bezeichnung „Kraftschraube" stammt daher, daß zwei sich nicht schneidende Kräfte stets ersetzt werden können durch eine Kraft und ein Kräftepaar, dessen Ebene ⊥ ist zu der Kraft, so daß das Kräftepaar um die Wirkungslinie der Kraft dreht. Die Wirkungslinie der so reduzierten Resultierenden nennt man die „Zentrallinie" des Kraftsystems. Man erhält sie durch folgende einfache Konstruktion:

Es seien P_1 und P_2 die zwei Kräfte; fügen wir in einem beliebigen Punkt der Wirkungslinie von P_1 zwei gleiche und entgegengesetzt gerichtete Kräfte nach Größe und Richtung P_2 und $-P_2$ hinzu, so können P_2 und P_1 zusammengesetzt werden und wir erhalten eine resultierende Kraft und ein Kräftepaar. Nun legen wir eine Ebene senkrecht zur Resultierenden und zerlegen beide Kräfte des Kräftepaars in je zwei Komponenten, die in der Eeben liegen bezw. senkrecht zur Ebene stehen. Die Komponenten ⊥ zur Ebene sind parallel mit der Resultierenden und wenn wir sie mit derselben vereinigen, wird diese nach Größe und Richtung unverändert bleiben und nur ihre Wirkungslinie verlegt. Die Komponenten in der Ebene bilden ein Kräftepaar, welches um die Wirkungslinie der Resultierenden dreht, so daß die durch die Verlegung gewonnene Wirkungslinie bereits die Zentrallinie liefert.

7. Gleichgewichtsbedingungen bei räumlichen Kräften. Ein räumliches Kraftsystem ist durch sechs Größen bestimmt (etwa durch Größe der Resultierenden, Größe des resultierenden Moments, Richtung und Lage der Zentrallinie, wobei die beiden letzten Größen durch je zwei Parameter gegeben sind). Demzufolge hat man für einen starren Körper sechs Gleichgewichtsbedingungen, die z. B. so ausgesagt werden können, daß die drei Komponenten der Resultierenden und die drei Komponenten des Moments in bezug auf einen beliebigen Punkt verschwinden. Ist der starre Körper irgendwie gestützt, so liefern die Gleichgewichtsbedingungen die Reaktionskräfte. Wir wollen nur einige wenige Beispiele angeben.

a) Ist der Körper in einem Punkte befestigt, so liefern die drei Momentenglei-

chungen in bezug auf den festen Punkt das Kriterium des Gleichgewichts, die drei anderen Gleichungen bestimmen die drei Komponenten der Reaktionskraft.

b) Ein besonders wichtiger Spezialfall des räumlichen Kraftsystems ist der Fall paralleler Kräfte. Die Resultierende paralleler Kräfte ist gleich der algebraischen Summe der Kräfte und hat dieselbe Richtung. Soll der Körper im Gleichgewicht sein, so muß er in einem Punkte der Wirkungslinie der Resultierenden gestützt werden. Wird als äußere Kraft die Schwere angenommen, so ist die Resultierende das Gewicht des Körpers. In diesem Falle gibt es einen Punkt des starren Körpers (Schwerpunkt, Massenmittelpunkt), der die Eigenschaft hat, daß in beliebiger Lage die Wirkungslinie des Gewichtes durch diesen Punkt geht. Daraus folgt, daß der Körper im Gleichgewicht ist, falls Schwerpunkt und Stützpunkt in derselben Lotrechten liegen. Liegt der Schwerpunkt unterhalb des Stützpunktes, so ist das Gleichgewicht — wie wir später genauer sehen werden — stabil, in entgegengesetztem Falle labil. Falls Schwerpunkt und Stützpunkt zusammenfallen, heißt das Gleichgewicht neutral.

8. Gleichgewicht beliebiger Punktsysteme. Deformierbare Körper. Bei einem beliebigen Körper hat man drei Gleichgewichtsbedingungen für jeden Punkt, so daß die Kräfte bei n Punkten 3n Bedingungen genügen müssen. Man unterscheidet zwischen äußeren und inneren Kräften; die letzteren sind diejenigen, welche zwischen zwei Punkten des Systems wirken, sie müssen — dem Prinzip von actio und reactio zufolge — paarweise gleich und einander entgegengesetzt gerichtet sein. Daraus folgt, daß die 6 Bedingungen für die äußeren Kräfte, die für das Gleichgewicht eines starren Körpers notwendig und hinreichend sind, auch bei einem beliebigen System eine notwendige Bedingung des Gleichgewichts bilden. Man leitet daraus das „Prinzip des Festmachens" ab, indem man bei einem beliebigen Punktsystem oder bei einem beliebigen deformierbaren Medium als Bedingung des Gleichgewichts hinstellt, daß die Kräfte, die an einem beliebigen Teil des Systems angreifen, den Gleichgewichtsbedingungen am starren Körper genügen sollen.

Wenn man in dieser Weise die Theorie des Gleichgewichts von kontinuierlichen Medien ableiten will, so sind zwei Wege gangbar: man kann einerseits vom Punktsystem ausgehen und so zu der Mechanik des Kontinuums gelangen, indem man die inneren Kräfte, deren Wirkungslinie durch ein Flächenelement geht, zu einer Resultierenden vereinigt und diese als Spannung in bezug auf das Flächenelement definiert; andererseits kann man die Spannung als etwas unmittelbar durch Anschauung Gegebenes ansehen. In beiden Fällen muß man fordern, daß Spannungen und äußere Kräfte einen beliebigen Teil des Körpers im Gleichgewicht halten sollen. Indem man außerdem für die Abhängigkeit der Spannungen von der Deformation besondere Annahmen einführt, gelangt man zu der Statik der elastisch festen Körper (vgl. den Artikel „Elastizität") und der elastischen Flüssigkeiten (vgl. den Artikel „Gasbewegung"). Die Statik der inkompressiblen Flüssigkeiten (vgl. den Artikel „Flüssigkeit") ergibt sich schließlich als Grenzfall der Statik elastischer (kompressibler) Flüssigkeiten.

II. Das Prinzip der virtuellen Arbeiten.

1. Das Prinzip für einen Massenpunkt und für Punktsysteme. Für einen freien Massenpunkt ist die Aussage des Prinzips der virtuellen Arbeiten offenbar gleichbedeutend mit der Bedingung des Kräftegleichgewichts. Da ein freier Punkt nur dann im Gleichgewicht sein kann, wenn die Resultierende der Kräfte verschwindet, so ist es klar, daß auch die Arbeit, die diese Kräfte bei einer beliebigen Verschiebung leisten würden, Null ist. Die Formulierung als Arbeitsprinzip bietet aber in diesem Falle keine Vorteile, es ist dies erst der Fall, wenn die Bewegungsfreiheit des Punktes gehindert ist, da dann die Kräfte, die den geometrischen Zwang darstellen und keine Arbeit leisten, in die Gleichgewichtsbedingung überhaupt nicht eintreten. Das Prinzip sagt dann aus, daß Gleichgewicht herrscht, sobald die Kräfte bei keiner gedachten, geometrisch möglichen Verschiebung Arbeit leisten würden. Die denkbaren geometrisch möglichen Verschiebungen nennt man „virtuell". Ruht z. B. ein Punkt auf einer reibungslosen Fläche, so folgt die bereits früher gewonnene Regel, daß die Kräfte eine zur Fläche normale Resultierende liefern müssen, unmittelbar aus dem Arbeitsprinzip, da nur zur Verschiebung senkrechte Kräfte keine Arbeit leisten.

Sind mehrere Massenpunkte durch einen unausdehnbaren Faden oder durch starre, gewichtslos gedachten Stäbe verbunden, dann ist es ebenfalls klar, daß die zwischen den Punkten auftretenden, durch die Verbindung bedingten Kräfte keine Arbeit leisten, folglich das System nur dann im Gleichgewicht sein kann, falls die übrigen, die sogenannten „äußeren" Kräfte bei keiner geometrisch möglichen Verschiebung Arbeit leisten würden. Man kann in dieser Weise z. B. die Gleichgewichtsbedingung für zwei schwere, durch einen unausdehnbaren Faden verbundene Punkte unmittelbar ableiten, die an zwei schiefen Ebenen mit verschiedenen

Neigungswinkeln α und β ruhen (Fig. 6). Die durch die Schwere geleistete Arbeit ist gleich dem Produkt aus Gewicht × Höhenänderung. Erleiden die beiden Punkte eine

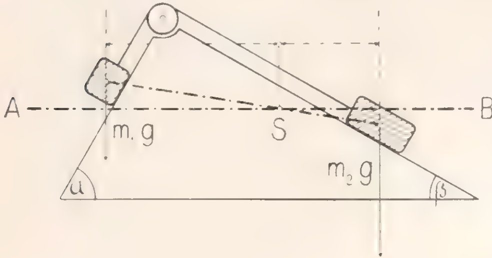


Fig. 6.

gemeinsame Verschiebung δs, so ist die Arbeit des Gewichtes G_1 gleich $G_1 \delta s \sin \alpha_1$ die Arbeit des Gewichtes G_2 gleich $-G_2 \delta s \sin \beta$, voraus folgt

$$(G_1 \sin \alpha - G_2 \sin \beta)\, \delta s = 0$$
$$G_1 \sin \alpha = G_2 \sin \beta$$

Rechnet man die Verschiebung des gemeinsamen Schwerpunktes bei der Verschiebung der beiden Punkte aus, so findet man, daß sobald die obige Bedingung erfüllt ist, der Schwerpunkt in der wagerechten Geraden AB verschoben wird. Dies folgt am einfachsten daraus, daß die Gesamtarbeit der beiden Gewichte aus dem Produkt aus Gesamtgewicht × Höhenänderung des Schwerpunktes besteht und im Falle des Gleichgewichts bei der Verschiebung verschwinden muß.

2. Toricellisches Prinzip. Das letzte Resultat kann für beliebige Punktsysteme verallgemeinert werden. Sind n Massenpunkte der Schwere unterworfen und wirkt außer der Schwere keine Kraft, die bei einer virtuellen Verschiebung Arbeit leisten würde, so muß das System im Falle des Gleichgewichts eine Konfiguration annehmen, die so beschaffen ist, daß bei jeder geometrisch möglichen Aenderung der Schwerpunkt in wagerechter Richtung verschoben wird. Bezeichnen wir nämlich die Höhenkoordination der einzelnen Punkte mit $z_1 z_2 \ldots z_n$, die Massen mit $m_1 m_2 \ldots m_n$, so ist die Arbeit der Schwere gleich

$$\delta A = -\sum_1^n m_i g \delta z_i$$

Nun ist die Höhe des Schwerpunkts

$$z_s = \frac{\sum_1^n m_i \delta z_i}{\sum m_i}$$

so daß wir schreiben können

$$\delta A = -g(\sum m_i)\delta z_s$$

Im Falle des Gleichgewichts ist daher

$$\delta z_s = 0$$

Man sagt, der Schwerpunkt hat bei jeder virtuellen Verschiebung eine „stationäre“ Höhe. Wir werden später sehen, daß im Falle des stabilen Gleichgewichts das System insbesondere jene Lage einnimmt, bei der der Schwerpunkt am tiefsten liegt. Man bezeichnet diesen Satz oft als das „Toricellische Prinzip“.

3. Virtuelle Arbeit am starren Körper. Da ein starrer Körper als ein System von miteinander starr verbundenen Punkten aufgefaßt werden kann, so leisten bei Lagenänderung eines starren Körpers die inneren Kräfte (Spannungen) keine Arbeit und man kann das Prinzip in der Form aussagen, daß im Falle des Gleichgewichts die Arbeit der äußeren Kräfte bei jeder geometrisch möglichen Verschiebung verschwindet. Die geometrische Analyse der Bewegungsverhältnisse des starren Körpers lehrt, daß jeder momentane Bewegungszustand aus einer Drehung um eine momentane Achse und einer geradlinigen Verschiebung in der Richtung dieser Achse erzeugt werden kann. Bei einem freien Körper ist jede Gerade als momentane Drehachse möglich und so gelangt man unschwer zu der Bedingung, daß im Gleichgewicht sowohl die Resultierende als das Moment des Kraftsystems in bezug auf einen beliebigen Punkt verschwinden muß. Die Vorteile des Prinzips kommen auch in diesem Falle erst dann zum Vorschein, wenn der Körper in seiner Bewegungsfreiheit gehindert ist; alsdann liefert die Einschränkung der geometrisch möglichen Verrückungen sofort jene Gleichgewichtsbedingungen, die gerade nötig und ausreichend sind. Wir wollen einige wichtige Fälle betrachten:

a) Ist der starre Körper um eine feste Achse drehbar, so ist die Arbeit der äußeren Kräfte gleich dem Drehmoment × Verdrehung. Daraus folgt, daß im Gleichgewicht das Drehmoment verschwindet. Hierher gehört der historische Beweis des Hebelgesetzes (Fig. 7). Die Arbeit der beiden

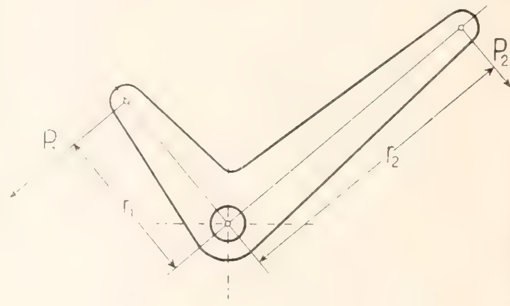


Fig. 7.

Kräfte ist gleich

$$P_1\delta s_1 - P_2\delta s_2 = 0$$

Andererseits verhalten sich die Wege wie die Hebelarme

$$\delta s_1 : \delta s_2 = r_1 - r_2$$

woraus

$$P_1 r_1 - P_2 r_2 = 0$$

folgt.

b) Jede ebene Bewegung kann als eine Drehung um einen momentanen Drehungsmittelpunkt aufgefaßt werden. Ist die Verschiebungsrichtung zweier Punkte bekannt, so erhält man das momentane Zentrum, indem man zwei auf die Verschiebungsrichtung senkrechte Geraden zum Schneiden bringt. Die Arbeit ist alsdann das Drehmoment um den momentanen Drehpunkt $\times$ Verdrehung. Es folgt daraus unmittelbar unser früheres Resultat, daß bei zwei reibungslosen Stützpunkten die Resultierende der äußeren Kräfte im Gleichgewicht durch den Schnittpunkt der beiden Flächennormalen gehen muß, da dieser als das momentane Zentrum aufgefaßt werden kann.

4. Das Prinzip der virtuellen Arbeiten für deformierbare Systeme. Bei deformierbaren Systemen lautet das Gleichgewichtsprinzip folgendermaßen: bei jeder virtuellen (geometrisch möglichen) Veränderung der Lage und der relativen Konfiguration der Teile ist die gesamte Arbeit der inneren und äußeren Kräfte gleich Null. Da die inneren Kräfte im allgemeinen mit der Konfiguration sich ändern, muß man sich in diesem Falle auf infinitesimale Verrückungen beschränken. Genauer kann man so sagen: man entwickelt die Arbeit die bei einem Verrückungssystem geleistet wird, nach Potenzen der Verrückungen und nun müssen die Ausdrücke der ersten Näherung identisch in den Verrückungen verschwinden, sobald man die geometrischen Zusammenhänge berücksichtigt. In den wichtigsten Fällen (z. B. bei vollkommen elastischen Systemen) geschieht die Arbeitsleistung der inneren Kräfte auf Kosten einer inneren Energie (z. B. auf Kosten der Formänderungsenergie des elastischen Systems); im Falle des Gleichgewichts muß daher bei jeder Verschiebung von der Gleichgewichtslage aus die Arbeit der äußeren Kräfte genau gleich sein der Zunahme der inneren Energie. In diesen Fällen ist das Gleichgewicht gegeben, sobald wir die Abhängigkeit der Energie vom Deformationszustand kennen. Wird z. B. ein Balken durch ein Gewicht belastet, so ist die Gleichgewichtsgestalt des Balkens dadurch ausgezeichnet, daß beim Uebergang in eine beliebige andere benachbarte Gestalt, die man geometrisch sich denken kann, die Arbeitsleistung des Gewichtes (Gewicht $\times$ Durchsenkung) gerade gleich ist der Zunahme der elastischen Energie. Wir können auch sagen, daß man die Gestalt des Balkens so zu bestimmen hat, daß die Gesamtarbeit der Kräfte „bei jeder Variation" verschwindet und so gelangt man durch Anwendung des Prinzipes der virtuellen Arbeiten unmittelbar zu den sogenannten „Variationsprinzipen" der Elastizitätslehre.

III. Stabilität des Gleichgewichts.

1. Die Definition der Stabilität. Dirichletscher Stabilitätssatz. Wir sagen, ein System sei im stabilen Gleichgewicht, falls durch genügende Einschränkung der Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit die Abweichung von der Gleichgewichtslage und die Geschwindigkeit sämtlicher zum System gehörenden Punkte für alle Zeiten beliebig eingeschränkt werden können. Wie scharf man auch die Umgebung der Gleichgewichtslage einschränkt, in dem das System für alle Zeiten sich befinden soll, so kann dies durch eine genügende Einschränkung der Anfangsbedingungen stets erreicht werden.

Das Kriterium der Stabilität ist besonders einfach, falls wir uns auf Kräfte beschränken, bei denen jede Arbeitsleistung auf Kosten einer potentiellen Energie geschieht. Es genügen dieser Bedingung z. B. unter den äußeren Kräften die Schwere, die elektrostatischen Kräfte usw., ferner alle nach Richtung oder Größe fest gegebenen Kräfte, unter den inneren Kräften die elastischen Spannungen. Das Gleichgewicht ist im allgemeinen dadurch bestimmt, daß bei allen möglichen Verschiebungen keine Arbeit geleistet wird. Geschieht jede Arbeit auf Kosten der potentiellen Energie, so muß die potentielle Energie bei jeder kleinen Verschiebung unverändert bleiben, sie muß einen stationären Wert haben. Es sind nun drei Fälle möglich: die potentielle Energie hat in der fraglichen Lage ein Minimum oder ein Maximum oder aber es tritt, obwohl ein stationärer Wert vorhanden ist, kein Extremum auf („Minimax"). Man kann nun leicht zeigen, daß unter diesen Fällen das Minimum der potentiellen Energie die Stabilität gewährleistet.

Wir wollen uns auf einen einzigen Massenpunkt beschränken, aber es sei bemerkt, daß der Beweis auf beliebige Systeme leicht übertragen werden kann. Wir können uns ferner ohne Einschränkung der Allgemeinheit den zweidimensionalen Fall vorstellen.

Wir bestimmen die Gleichgewichtslage, deren Stabilität untersucht werden soll, durch die Koordinaten x_0, y_0, die potentielle Energie V sei eine Funktion von x und y und ihr Wert im Punkte x_0, y_0 sei V_0. Wir wollen zeigen, daß, falls V in x_0, y_0 einen Kleinstwert hat, d. h. falls alle Werte in der Umgebung größer sind als V_0, das Gleichgewicht stabil ist. Zu diesem Zwecke zeigen wir, daß der Punkt immer innerhalb eines beliebig kleinen Kreises bleiben muß,

falls nur die Anfangslage genügend nahe zu x_0, y_0 und die Anfangsgeschwindigkeit genügend klein gewählt wird. Wir nehmen als Umgebung einen Kreis mit dem Radius ϱ; da V in x_0, y_0 ein Minimum hat, sind alle Werte von V an dem Kreisumfang größer als V_0; es sei der kleinste von ihnen V_1, alsdann ist es klar, daß, wenn der Anfangswert der gesamten Energie so gewählt wird, daß er kleiner ist als V_1 (d. h. zwischen V_0 und V_1 liegt), der Punkt nie aus dem Kreise heraus kann, da er in dem Augenblicke, wo er den Kreis passieren soll, wenigstens eine Energiemenge V_1 besitzen müßte, seine Anfangsenergie aber, die während der Bewegung konstant bleibt, weniger als V_1 beträgt. Man kann sich die Werte der potentiellen Energie etwa als Höhenkoordinaten einer Fläche denken; das Minimum entspricht dann einer Mulde und, wenn alle Punkte in der Umgebung höher sind, so kann der Punkt eine bestimmte Grenzlinie nur dann überschreiten, wenn er durch die Störung wenigstens so viel Energie erhält, daß er den niedrigsten Punkt der Grenzlinie passieren kann. Falls also die Störung genügend klein ist, so bleibt er stets innerhalb der vorgeschriebenen Grenze, d. h. seine Gleichgewichtslage ist stabil.

Ein Punkt unter der Wirkung der Schwere ist also im stabilen Gleichgewicht, falls seine Höhe gegen alle geometrisch möglichen Nachbarlagen ein Minimum bildet; bei einem System unter der Wirkung der Schwere gilt dasselbe für den Schwerpunkt. Ein interessantes Beispiel zeigt Figur 8: auf

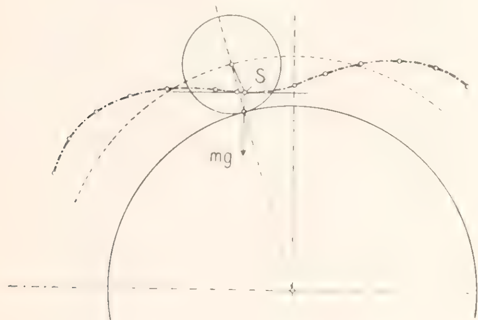


Fig. 8.

einen Kreiszylinder ist schief ein anderer aufgesetzt, von dem wir annehmen, daß er nur rollen kann und daß sein Schwerpunkt excentrisch liegt. Die Figur zeigt, daß die gezeichnete Lage stabil ist, weil der Schwerpunkt beim Abrollen nach beiden Seiten steigen würde. Dies erklärt die Erscheinung der sogenannten Wackelsteine.

2. Anwendung auf rotierende Körper. Das Prinzip vom Minimum der potentiellen Energie kann leicht übertragen werden auf Systeme, die mit gleichförmiger Umdrehungsgeschwindigkeit um eine Achse rotieren. Ein solches System kann man nämlich durch ein ruhendes ersetzen, falls die Zentrifugalkräfte als äußere Kräfte hinzugefügt werden. Man muß also annehmen, daß jeder Massenteil mit der Masse m eine Abstoßung vom Betrage $mr\omega^2$ von der Achse erleidet (r Entfernung von der Achse, ω Umdrehungsgeschwindigkeit). Die Arbeit, die die Zentrifugalkräfte leisten, falls die Masse von der Achse auf eine Entfernung r geschoben wird, ist offenbar $\frac{m}{2} r^2\omega^2$ (gleich der kinetischen Energie). Soll diese Arbeit auf Kosten einer potentiellen Energie geschehen, damit wir unser Theorem anwenden können, so müssen wir als scheinbare potentielle Energie die um diesen Betrag verminderte wahre potentielle Energie ansehen.

Wir nehmen als Beispiel eine Kugel, die an einer gewichtlosen Stange hängt und rotiert (Fig. 9a und 9b). Wir fragen, ist das Gleich-

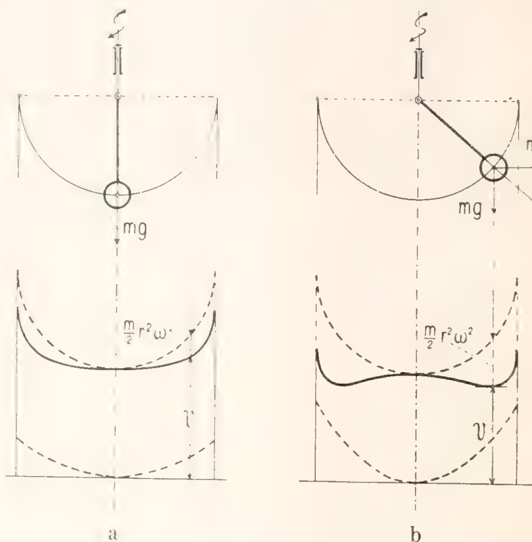


Fig. 9.

gewicht stabil oder nicht? Die potentielle Energie der Schwere ist gleich Gewicht × Höhe; falls wir also die Energie als Funktion des Ausschlages auftragen, so ist sie durch einen Halbkreis gegeben. Von dieser Energie müssen wir die Größe $\frac{m}{2}\omega^2 r^2$ abziehen, so daß die scheinbare gesamte potentielle Energie

$$V = mgh - \frac{m}{2}\omega^2 r^2$$

beträgt. Man sieht leicht, daß V für $r = 0$ ein Minimum besitzt, so lange ω klein ist (Fig. 9a), dagegen ein Maximum für große ω (Fig. 9b). Die Grenze ist bei $\omega = \sqrt{\frac{g}{r}}$ (die Umdrehungszahl

stimmt in diesem Falle mit der Schwingungszahl der als Pendel aufgehängten Kugel überein). Ist $\omega > \sqrt{\frac{g}{r}}$, so hat man das Minimum für einen von Null verschiedenen Wert von r, d. h. die vertikale Lage ist labil und das Gewicht wird bei jeder kleinen Störung ausschlagen und in die stabile Lage übergehen.

Die Stabilität einer rotierenden Flüssigkeitsmasse, deren Teile sich nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz anziehen, ist vom kosmogonischem Standpunkte aus interessant. Die Untersuchung zeigt folgendes: wenn man von der Kugel ausgeht, die im Ruhezustande die Gleichgewichtsfigur bildet, so tritt zunächst infolge der Umdrehung eine Abplattung ein; bei wachsender Umdrehungsgeschwindigkeit wird aber die rotationssymmetrische Gleichgewichtsfigur instabil und die Masse nimmt eine birnenförmige unsymmetrische Gestalt an. Es ist wohl möglich, daß eine weitere Steigerung der Umdrehungszahl zur Trennung führen kann, so daß man sich in der Weise das Entstehen von Doppelsternen vorstellen kann.

Schließlich wollen wir die Stabilitätsbedingung für einen um seine eigene Achse in aufrechter Lage rotierenden Kreisel angeben. Bezeichnet ω die Umdrehungsgeschwindigkeit, J_1 das Trägheitsmoment um die Kreiselachse, J_2 das Trägheitsmoment in bezug auf eine zu der letzteren senkrechte Achse durch den Stützpunkt, s den Schwerpunktsabstand vom Stützpunkt gemessen, so ist das Gleichgewicht stabil, falls der Drehimpuls

$$J_1\omega > 2\sqrt{J_2 mgs}.$$

3. Methode der kleinen Schwingungen. Das energetische Stabilitätskriterium, das wir in 1. auseinandergesetzt haben, ist auf die Fälle beschränkt, in denen alle Kräfte auf Kosten einer nur von der Lage und Konfiguration abhängigen Energie Arbeit leisten. Nun sind aber oft Widerstandskräfte, Reibung usw. zu berücksichtigen, diese Kräfte können sogar für die Stabilität maßgebend werden. In all diesen Fällen kann man die sogenannte „Methode der kleinen Schwingungen" anwenden, d. h. unmittelbar die Bewegung untersuchen, die eine kleine Abweichung von der Gleichgewichtslage zur Folge hat. Das Wesen der Methode besteht darin, daß man in den Ausdrücken für die Kräfte nur die ersten Potenzen der Abweichungen der Koordinaten von der Gleichgewichtslage und die ersten Potenzen der Geschwindigkeiten berücksichtigt. Die Bewegungsgleichungen des Systems werden mit dieser Annäherung durch lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten ersetzt und als Lösung kann man im allgemeinen vier Bewegungstypen erhalten: a) aperiodisch gedämpfte Bewegung gegen die Gleichgewichtslage, b) Schwingungen mit abnehmender Amplitude (periodisch gedämpfte Bewegung), c) Schwingungen mit zunehmender Amplitude, d) aperiodisch wachsende Entfernung von der Gleichgewichtslage. Besitzen die Differentialgleichungen nur Lösungen vom Typ a) oder b) (inklusive Schwingungen mit konstanter Amplitude), so ist die Gleichgewichtslage stabil, sonst labil.

In manchen Fällen genügt es, die Untersuchung der Bewegung durch eine einfache Untersuchung der Kräfteverhältnisse zu ersetzen, indem man sich das System aus der Gleichgewichtslage ein wenig entfernt denkt und prüft, ob die dadurch entstehenden Kräfte das System gegen die Gleichgewichtslage zurückbringen oder die Abweichung noch vergrößern. Es ist leicht einzusehen, daß diese „statische Stabilität" nicht unbedingt gleichbedeutend ist mit der eigentlichen („dynamischen") Stabilität, es kann, z. B. wohl vorkommen daß die Kräfte im ersten Moment das System gegen die Gleichgewichtslage bewegen, dann aber doch wachsende Schwingungen entstehen; ebenso kann das System im ersten Moment sich von der Gleichgewichtslage entfernen und dann z. B. durch Widerstandskräfte, die von der Geschwindigkeit abhängen, doch zurückgebracht werden.

IV. Das thermodynamische Gleichgewicht.

1. Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts. Ein rein mechanisches System ist im Gleichgewicht, falls die Arbeit der äußeren Kräfte bei jeder virtuellen Aenderung gleich ist der Zunahme der inneren potentiellen Energie. Für thermische Systeme muß zunächst der Energiebegriff übertragen werden. Dies geschieht durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, namentlich durch die Festsetzung, daß beim Uebergang auf beliebigem Wege zwischen zwei Gleichgewichtszuständen des Systems die Summe der von den äußeren Kräften geleisteten Arbeit und der von außen zugeführten Wärme nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt: sie ist gleich der „Differenz der Energien" der beiden Zustände. Der zweite Hauptsatz beschränkt zunächst den Uebergang auf sogenannte „reversible" Aenderungen, d. h. auf Prozesse, die aus einer Folge von Gleichgewichtszuständen bestehen und sagt aus, daß bei solchen Aenderungen die Wärme als Produkt der Temperatur und der Aenderung eines neuen Zustandsparameters, der Entropie ausgedrückt werden kann. Die „reversible Aenderung" spielt in der Thermodynamik die Rolle, die in der Mechanik der virtuellen Verschiebung zukommt und die Aussage des zweiten Hauptsatzes über solche Aenderungen kann man auch als Bedingung des Gleichgewichts auffassen; man fordert dann, daß im Falle des Gleichgewichts bei jeder gedachten reversiblen Aenderung die geleistete Arbeit und die mit der Temperatur multiplizierte Entropieänderung gleich der Zunahme der

inneren Energie sei. In einer Formel ausgedrückt hat man (T die Temperatur, η die Entropie)

$$\delta A + T\delta\eta = \delta E.$$

In dieser Form ist die Gleichung gewissermaßen eine Erweiterung des Prinzips der virtuellen Arbeiten, die aussagt, daß beim mechanischen Gleichgewicht die Arbeit bei jeder virtuellen Verschiebung gleich ist der Zunahme der inneren Energie, d. h.

$$\delta A = \delta E.$$

Wenn an dem mechanischen System die äußeren Kräfte keine Arbeit leisten, so ist das Gleichgewicht bestimmt durch $\delta E = o$, d. h. durch einen stationären Wert der potentiellen Energie, das stabile Gleichgewicht durch das Minimum derselben. In analoger Weise ist das thermodynamische Gleichgewicht durch einen stationären, im Falle der Stabilität durch einen kleinsten Wert der Energie charakterisiert gegenüber allen Aenderungen, bei denen sowohl die äußere Arbeit, als die zugeführte Wärme verschwindet, d. h. gegenüber Zuständen mit demselben Volumen ($\delta A = o$) und derselben Entropie ($\delta\eta = o$). Nun ist aber die Fragestellung bei thermodynamischen Problemen zumeist etwas anders; man fragt nach dem Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur und nicht bei gegebener Entropie, d. h. wir wollen virtuelle Verschiebungen bei konstanter Temperatur (isotherm) und nicht bei konstanter Entropie (adiabatisch) vornehmen. Setzen wir $\delta T = o$, so können wir unsere allgemeine Gleichung schreiben

$$\delta A = \delta(E - T\eta)$$

Die Größe $H = E - T\eta$ nennt man nach Helmholtz die freie Energie und man erhält alsdann folgende zwei Sätze als Bedingungen des Gleichgewichts:

a) bei jeder isothermen reversiblen Aenderung eines Systems, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist die durch die äußeren Kräfte geleistete Arbeit gleich der Zunahme der freien Energie;

b) bei isothermer Verschiebung bei konstantem Volumen ($\delta A = o$) hat die freie Energie einen stationären Wert; im stabilen Gleichgewichtszustand hat sie ein Minimum gegen alle benachbarten Zustände mit derselben Temperatur und demselben Volumen.

2. **Einfache Anwendungen.** a) Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. Als virtuelle Verschiebung kann die Überführung einer Menge δm vom flüssigen in den Dampfzustand angesehen werden. Ist die freie Energie der Flüssigkeit pro Masseneinheit h_1, dieselbe des Dampfes h_2, so lautet die Gleichgewichtsgleichung

$$(h_2 - h_1)\,\delta\mu = \delta A.$$

Berechnen wir den Druck, bei dem die beiden Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht sind („Sättigungsdruck") mit p, die Volumvermehrung der Masseneinheit bei der Verdampfung mit $v_2 - v_1$, so ist

$$\delta A = p(v_2 - v_1)\,\delta\mu$$

oder

$$h_2 - h_1 = -\,p\,(v_2 - v_1).$$

Nach der Theorie von van der Waals über die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes haben die Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur die in Figur 10 angegebene Gestalt. Sind A und B die koexistierenden Zustände (A flüssig, B Dampf), so ist offenbar die Differenz der freien Energien

$$h_1 - h_2 = \int_1^2 p\,dv,$$

d. h. gleich der Arbeit, die wir erhalten, falls wir das System reversibel längs der Isotherme von

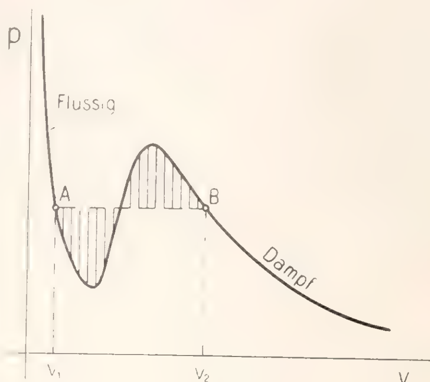


Fig. 10.

A in B überführen. Die beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Zustände sind also durch die Gleichung

$$p(v_2 - v_1) = \int_1^2 p\,dv$$

bestimmt, d. h. man hat p so zu bestimmen, daß die beiden schraffierten Flächen gleich sind.

b) Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel; osmotischer Druck. Eine verdünnte Lösung und ihr Lösungsmittel seien durch eine halbdurchlässige Wand getrennt, die nur das Lösungsmittel durchläßt. Wir wollen die Druckdifferenz an beiden Wandflächen berechnen, falls Lösung und Lösungsmittel im Gleichgewicht sind. Zu diesem Zwecke denken wir uns die Wand, deren Fläche F betragen soll, verschoben gegen die Lösung um den Weg δs. Beträgt die gesuchte Druckdifferenz („osmotischer Druck") p, so ist die geleistete Arbeit

$$\delta A = pF\delta s.$$

Die Zunahme der freien Energie entsteht dadurch, daß bei der Verschiebung das Flüssigkeitsvolumen $\delta V = F\delta s$ des Lösungsmittels durch die Wand durchgelassen wird und dadurch die „Konzentration" der Lösung zunimmt. Bezeichnen wir die „molekulare Konzentration", d. h. das Verhältnis der Anzahl Moleküle der gelösten Substanz zu der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels mit c, so lehrt die allgemeine Thermodynamik, daß die freie Energie einer verdünnten Lösung gleich ist der freien Energie des getrennt gedachten Lösungsmittels und der gelösten Substanz vermindert um den Betrag $\nu RT \log c$, wobei ν die Anzahl der Moleküle der gelösten Substanz, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur bedeutet. Die Aenderung der freien Energie H beträgt somit

$$\delta H = -\,\nu RT\,\frac{\delta c}{c}$$

Nun ist offenbar

$$\frac{\delta c}{c} = -\,\frac{\delta V}{V}$$

wobei V das Gesamtvolumen der Lösung bezeichnet. Aus

$$\delta A = \delta H$$

folgt unmittelbar

$$-p\delta V = -\nu RT \frac{\delta V}{V}$$

oder

$$p = \frac{\nu}{V} RT$$

d. h.

$$pv = RT$$

analog der Boyle-Mariotteschen Gleichung, falls das Volumen pro Molekül der gelösten Substanz $\frac{V}{\nu} = v$ gesetzt wird.

2c) In einfacher Weise kann aus unserem Gleichgewichtsprinzip das Massenwirkungsgesetz als Gleichgewichtsbedingung zwischen heterogenen Substanzen abgeleitet werden, falls wir die chemischen Aenderungen als virtuelle Verschiebung auffassen. Doch wollen wir hierfür auf den Artikel „Chemisches Gleichgewicht" und auf die Lehrbücher der Thermodynamik und der theoretischen Chemie hinweisen.

Literatur. *1. Allgemeine Lehrbücher der Mechanik:* **P. Appell,** *Traité de mécanique rationelle, Bd.* I. — **A. Föppl,** *Vorlesungen über technische Mechanik, Bd.* I *und* II. — **G. Hamel,** *Elementare Mechanik.* — **A. E. H. Love,** *Theoretical mechanics.* — **R. Marcolorgo,** *Theoretische Mechanik, deutsch von Timerding.* — **A. G. Webster,** *Dynamics of particles and of rigia, elastic and fluid bodies.* *2. Spezielle Lehrbücher über Statik:* **C. Culmann.** *Die graphische Statik.* — **H. Lamb,** *Statics.* — **L. Henneberg,** *Statik der starren Systeme.* — **J. Petersen,** *Lehrbuch der Statik fester Körper.* — **E. J. Routh,** *A treatise on analytical statics.* *3. Geschichtliches:* **E. Mach,** *Die Mechanik in ihrer Entwickelung.* — **P. Duhem,** *Les origines de la statique.* *4. Ueber thermodynamisches Gleichgewicht:* **J. W. Gibbs,** *Thermodynamische Studien.* — **H. A. Lorentz,** *Ueber den zweiten Hauptsatz (Abhandlungen über theoretische Physik).* — **M. Planck,** *Thermodynamik.*

Th. v. Kármán.

Gleichgewicht.

Siehe den Artikel „Chemisches Gleichgewicht".

Gletscher.

Siehe den Artikel „Eis".

Gliedertiere.

Arthropoden. Der durch gegliederten Bau, Chitinbedeckung und durch den Besitz gegliederter Anhänge ausgezeichnete Tierstamm (vgl. den Artikel „Arthropoda").

Glimmentladung.

A. Einleitung.

1. Bedingungen des Auftretens der Glimmentladung. Erhöht man die elektrische Spannung zwischen zwei in einem Gase befindlichen Elektroden, so tritt bei einem bestimmten, von Form und Abstand der Elektroden, Natur des Gases u. a. abhängigen Wert derselben, den man die Anfangsspannung nennt, eine spontane Entladung durch das Gas ein. Je nach den äußeren elektrischen Bedingungen kann die Entladung sehr verschiedenartigen Charakter annehmen. Sind z. B. die Elektroden metallisch durch Drähte mit den Belegungen eines Kondensators verbunden, so tritt bei einer ganz bestimmten Spannung eine mehr oder weniger vollständige Entladung des Kondensators durch einen kurz dauernden Funken ein. Ist der Kondensator nur von kleiner Kapazität, also die Stärke des Entladungsstroms nur gering, so hat der Funke ein schwachleuchtendes rötliches Aussehen. Genauere Beobachtung zeigt auch, daß die Lichterscheinung unterteilt ist und in verschiedenen Partien im allgemeinen auch verschiedene Farbe aufweist. Spektral zeigen sich nur die Linien des Gases. Anders wenn infolge größerer Kapazität größere Elektrizitätsmengen sich entladen, besonders wenn bei größerem Gasdruck, etwa dem der Atmosphäre, die Entladungsbahn sich auf einen sehr schmalen Weg beschränkt. Infolge großer Erhitzung zerstäubt und verdampft das Elektrodenmetall, und der Metalldampf erhält Temperaturen, die ihn zur lebhaften Beteiligung an der Lichtausstrahlung befähigen. Die Gasstrecke erhält in diesem Fall

eine ungemein hohe Leitfähigkeit, welche ihr noch eine leicht wahrnehmbare Zeit erhalten bleibt. Erfährt vor Ablauf dieser Zeit der Kondensator eine neue Aufladung, so findet die neue Entladung einen noch vorbereiteten Boden und erfolgt bereits bei niedrigerer Spannung. Genügend schnelle Aufeinanderfolge stromstarker Entladungen bringt die Elektroden schnell zum Glühen und Verdampfen, die Entladung nimmt dann den kontinuierlichen Charakter des Lichtbogens an. In diesem ist es leicht, die schwerstschmelzbaren Metalle zur Verflüssigung und zum Verdampfen zu bringen. Je nach der benutzten Elektrizitätsquelle erlangt man experimentell die zum Umschlag in die Bogenentladung nötige Entladungsfrequenz auf verschiedene Weise. Dient zur Funkenerzeugung eine intermittierende Elektrizitätsquelle, etwa ein mit Unterbrecher oder mit Wechselstrom betriebener Funkeninduktor, so hat man nur für eine ausreichende Frequenz zu sorgen, die natürlich einen mit den äußeren Bedingungen (Induktorbelastung, Natur der Funkenstrecke) stark veränderlichen Betrag hat. Werden Kondensator und Funkenstrecke mit einer Quelle konstanter elektrischer Spannung (Hochspannungsbatterie, Gleichstrommaschine) verbunden, so ist der vor die Spannungsquelle geschaltete Widerstand für die Schnelligkeit der Entladungsfolge maßgebend. Verkleinert man ihn allmählich, so kommt man mit steigender Entladungsfrequenz bald an die Stelle, wo die intermittierende Entladung in einen kontinuierlichen Lichtbogen umschlägt. Durch eine kräftige Kühlung der Funkenstrecke kann man die thermische Nachwirkung des Funkens auf äußerst kleine Zeiten zurückdrängen, so daß es gelingt, sekundlich 50 000 und mehr Einzelfunken, die nicht mehr die folgenden beeinflussen, zu erhalten, ferner auch Funken oszillatorischen Charakters in elektrischen Schwingungskreisen diesen Charakter völlig zu nehmen, dadurch, daß wegen der nötigen aber fehlenden Erhitzung der Funkenstrecke der Funke bereits in der ersten Schwingungsperiode abreißt. Solche Abreiß- oder Löschfunken sind im allgemeinen nur zwischen sehr nahen massiven Elektroden aus gut wärmeleitendem und schwer verdampfendem Material möglich; sie sind von hervorragender praktischer Bedeutung für die modernen Methoden der Funkentelegraphie.

Während der helle Entladungsfunke größerer Kapazitäten (d. h. auch noch kleiner Leydener Flaschen) in metallischem Schließungskreise kleinen Widerstands, der meist aus einer größeren Reihe sehr schnell aufeinander folgender Partialentladungen besteht, durchaus den Charakter einer disruptiven Bogenentladung aufweist, zeigt sich, wie bereits eingangs erwähnt, ein anderes Bild, wenn große Entladungsstromstärken durch eingeschalteten Widerstand verhindert werden, oder wegen zu geringer zur Entladung kommender Elektrizitätsmengen überhaupt nicht entstehen können. Es entsteht die sogenannte Glimmentladung, welche als schwachleuchtender Funke disruptiv sein kann, bei ständiger Elektrizitätszufuhr aber auch vollkommen kontinuierlich zu erhalten ist.

2. **Das allgemeine Aussehen der Glimmentladung.** Um bei größerem Gasdruck eine Glimmentladung einzuleiten, sind recht große Feldstärken erforderlich. Eine bekannte Erscheinung ist der kontinuierliche Strom der Spitzenentladung. Bei der negativen Spitzenausströmung in Luft zeigt sich an der Spitze ein feiner bläulichleuchtender Punkt, der unter dem Mikroskop gesehen sich jedoch nicht als eine zusammenhängende Leuchterscheinung erweist, sondern etwa das in Figur 1 dargestellte Aussehen hat. Dicht



Fig. 1.

auf der Spitze aufsitzend eine bläuliche Lichthaut, ihr folgend ein nichtleuchtendes Gebiet, darauf ein rötlicher, nach außen sich verlierender Lichtschein. Auch an größeren Elektroden ist eine Glimmentladung bei Atmosphärendruck unter geeigneten Bedingungen leicht zu erhalten, so zwischen den Kugelpolen einer Influenzmaschine, besonders wenn man dieselben mit einer Schicht eines Halbleiters, etwa Holzkalotten, bedeckt. Die Kathode überzieht sich dabei mit einer Lichthaut.

Schöner und wichtiger sind die Erscheinungen, die in verdünnten Gasen beobachtet werden, wenn sie auch prinzipiell von denjenigen in dichten Gasen nicht zu scheiden sind. Es mögen, etwa mit einem Funkeninduktor, Entladungen geringerer Stromstärke zwischen zwei Elektroden erzeugt werden. Diese Entladungen setzen bei Atmosphärendruck als Funken in einem hellen Punkt an der Kathode an, der von der übrigen Funkenbahn durch einen kleinen dunklen Teil getrennt ist. Verfolgen wir nunmehr erst rein äußerlich, was geschieht, wenn die Elektroden sich in einem Rohr befinden, in welchem der Gasdruck allmählich erniedrigt wird. Der vorher das Gas in feiner, scharfer, eventuell blitzartig gezackter Bahn durchschneidende Funke beginnt verwaschene

Konturen anzunehmen und wird immer breiter, je weiter ausgepumpt wird. Gleichzeitig nimmt die dunkle Unterbrechung vor der Kathode größere Dimensionen an und breitet sich als der sogenannte Faradaysche dunkle Raum weit in das Rohr hinein aus, dabei das allmählich den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllende, an der Anode mit einer helleren Schicht ansetzende positive Licht immer weiter zurückdrängend. Die Kathode selbst überzieht sich dabei allmählich immer mehr mit einer in Luft bläulich gefärbten Schicht, dem sogenannten negativen Glimmlicht. Dasselbe sitzt jedoch nicht unmittelbar an der Kathodenoberfläche auf, sondern es folgt nach ihm erst noch ein weiterer lichtloser Teil, der sogenannte Crookessche dunkle Raum, und dann erst direkt auf der Oberfläche ansetzend, eine gelblichrot leuchtende Schicht, die sogenannte erste Kathodenschicht. Das geschilderte Aussehen der Glimmentladung wird durch Fig. 2 skizziert.

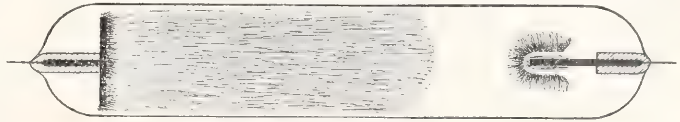


Fig. 2.

B. Ionentheoretisches.

1. Theorie des Ionenstoßes. Da das Verhalten der gesamten Glimmentladung, sowie ihrer einzelnen Teile, wenn auch nicht in allen Punkten, so doch zum weitaus größten Teil durch die Ionentheorie eine gute Erklärung findet, so ist zunächst der Mechanismus der Ionenerzeugung und die Art der Ionenbewegung bei dieser Entladungsform zu erörtern. Die Glimmentladung bildet zusammen mit der Spitzen-, Funken- und Bogenentladung die Gruppe der sogenannten selbständigen Entladungen. Bei ihnen schafft das elektrische Feld sich selbst ohne die Hilfe äußerer Ionisatoren die zum Eintritt des Entladungsstromes notwendige Leitfähigkeit des Gases. Die ursprüngliche, wohl von Maxwell herrührende Anschauung, daß jedes Gas eine gewisse elektrische Festigkeit seiner Moleküle besitze, und daß zur Zerreißung der Moleküle bezw. Atome in die entgegengesetzt geladenen Ionen eine gewisse Feldstärke erforderlich sei, bei welcher das Feld also selbst direkt das Gas in seinem molekularen Gefüge zerstört und ionisiert, hat sich bald als unhaltbar erwiesen. Die Anschauung, die man über diese Tätigkeit des elektrischen Feldes jetzt allgemein hat, ist eine andere und zwar die folgende: Vorhandene Ionen erhalten im elektrischen Feld bei genügender Stärke desselben eine ausreichende kinetische Energie, um unter Verlust derselben beim Zusammenprall mit Gasmolekülen deren Atome in Ionen zu zersplittern. Diese von J. J. Thomson in die Ionentheorie zuerst eingeführte Hypothese des Ionenstoßes, nach welcher also das Feld nicht selbst die Moleküle direkt zerreißt, sondern erst mittelbar mit Hilfe bewegter Ionen zertrümmert, setzt zweierlei voraus. Erstens, daß stets in einem Gase einige, wenn auch noch so wenige Ionen nicht nur vorhanden sind, sondern sich fortwährend neu bilden. Wenn letzteres nicht wäre, so müßte es gelingen, erst durch ein geringes elektrisches Feld einem Gasraum alle Ionen zu nehmen und damit die Möglichkeit des Eintretens einer spontanen Entladung zu beseitigen. Zweitens, daß jedes Ion bei ausreichender Geschwindigkeit durch Stoß neue erzeugen kann. Daß unter diesen Voraussetzungen sehr kräftige elektrische Ströme in einem Gase von selbst eintreten können, ist ohne weiteres ersichtlich; da jedes erzeugte Ion sogleich selbst zu einem neuen ionisierenden Kern wird, muß der Strom in ähnlicher Weise rapid anwachsen, wie ein rollender Schneeball zur mächtigen Lawine wird. Beide genannten Voraussetzungen finden im Experiment ihre Bestätigung. Es soll dies in den nächsten beiden Abschnitten behandelt werden.

2. Natürliche Leitfähigkeit der Gase. Schon Coulomb beobachtete, daß die Elektroden seiner elektrostatischen Drehwage Elektrizitätsverluste zeigten, welche nicht durch Leitung längs der festen Stützen erklärt werden konnten. Ein solcher Elektrizitätsverlust geladener Körper in Gasen, der in freier Luft wie auch in abgeschlossenen Räumen sich zeigt, ist in neuerer Zeit von Linß sowie von Elster und Geitel und anderen Beobachtern näherer Untersuchung unterzogen worden. Es zeigte sich, daß Gase immer ein, wenn auch oft sehr geringes, Leitungsvermögen besitzen, d. h. daß immer eine gewisse Anzahl freier Ionen sich in ihnen befinden. Der Nachweis wurde in der Weise geführt, daß ein vollständig in einem fast allseitig geschlossenen, mit Trockenmitteln versehenen kleinen Gefäß befindliches Elektroskop geladen wurde. Die Isolation kann (mit Bernstein) so gut gemacht werden, daß sich die Ladung sehr lange hält. Wird aber auf das Elektroskop ein Metallzylinder, ein sogenannter Zerstreuungskörper, mittels eines kurzen Drahtstifts durch eine kleine Oeffnung im Gefäß ohne Berührung desselben aufgesteckt, so zeigt sich sogleich ein ziemlich erheblicher dauernder Ladungsverlust des Elektroskops.

Dieser kann nicht von angezogenen und wieder abgestoßenen Staubteilchen oder Wasserbläschen herrühren, denn erstens läßt sich dies leicht ohne Verminderung des Effekts vermeiden, und zweitens erweist er sich sogar um so größer, je staub- und dunstfreier das umgebende Gas ist. In der freien Atmosphäre schreibt man die vorhandene Ionisation verschiedentlichen Ursachen zu. Vornehmlich dürfte sie von radioaktiven Einflüssen, insbesondere der dem Erdboden entweichenden Emanation radioaktiver Körper, herrühren. Indessen ist auch das Sonnenlicht sicherlich ein nicht zu unterschätzender Ionisator, wie auch die durch das Tageslicht stark, bis auf ca. $1/2$ bis $1/3$ ihres nächtlichen Wertes herabgedrückten Reichweiten der funkentelegraphischen Stationen erweisen.

3. **Ionisierungsspannung.** Die zweite Voraussetzung der Thomsonschen Theorie der selbständigen Entladung ist die den Ionen zugeschriebene Eigenschaft, von einer bestimmten Geschwindigkeit ab durch Stoß neue bilden zu können. Diese Hypothese bildet die ungezwungenste Erklärung für eine Reihe von Erscheinungen, ja man ist wohl zu sagen berechtigt, daß ihre Richtigkeit durch diese bewiesen wird. Die Tatsache, daß die korpuskularen Strahlen großer Geschwindigkeit, das sind die Kathoden- und Kanalstrahlen, die β- und α-Strahlen radioaktiver Substanzen, Gase kräftig ionisieren, findet durch sie eine elegante Deutung. Beweisender ist der Umstand, daß es stets gelingt, durch Einwirkung eines je nach den Umständen mehr oder weniger kräftigen elektrischen Feldes auf ein ionisiertes Gas plötzlich eine mit steigendem Feld ungemein schnell zunehmende Ionisation zu erzwingen. Solche Versuche sind zuerst an den negativen Ionen, welche durch Anlagerung der beim lichtelektrischen Effekt aus einem bestrahlten Metall frei werdenden Elektronen an die Gasmoleküle entstehen, von E. v. Schweidler und bald darauf von H. Kreusler ausgeführt, später von anderen auch auf positive Ionen ausgedehnt worden. Wird der Raum zwischen zwei einander gegenüberstehenden Metallplatten z. B. mit Röntgenstrahlen ionisiert und die elektrische Spannung zwischen den Platten allmählich von Null an erhöht, so tritt nach einer erstmaligen Zunahme des rein unselbständigen Stromes bald ein konstanter Wert desselben, der von der Spannung unabhängige Sättigungswert, ein. Dies geschieht von dem Moment an, wo das elektrische Feld ausreichend groß ist, um die erzeugten Ionen aus dem Gas heraus an die Elektroden zu befördern, ehe sie Gelegenheit zum Zusammenstoß und zur Wiedervereinigung mit Ionen entgegengesetzten Vorzeichens haben. Der Strom behält bei weiterer Erhöhung der Spannung diesen Sättigungswert lange bei, bis er plötzlich wieder schnell zu steigen beginnt. Dies tritt in dem Augenblick des Beginns der Stoßionisation ein, mit welchem die Strömung ihren rein unselbständigen Charakter verliert und anfängt sich selbst die erforderlichen Leitungsionen zu schaffen. Figur 3 zeigt einen solchen Verlauf der Stromspannungskurve.

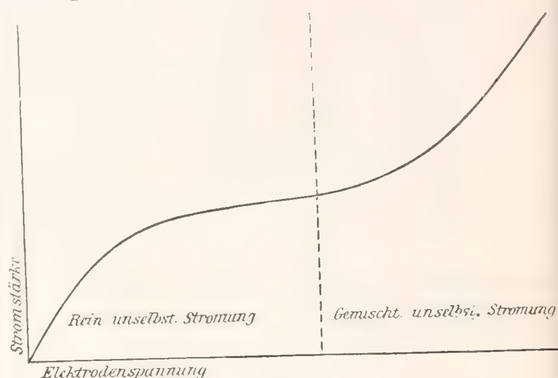


Fig. 3.

Um einen Schluß auf die für die Stoßionisation in Betracht kommenden Größen ziehen zu können, sehen wir uns die Bewegung des Ions im elektrischen Felde genauer an. Gasmoleküle und Ionen befinden sich in der fortwährenden ungeordneten Bewegung, die den Wärmegehalt des Gases darstellt, und prallen dabei fortdauernd aufeinander. Im elektrischen Feld kommt zu dieser unregelmäßigen eine geordnete Bewegung der +Ionen in der Feldrichtung, der —Ionen in der entgegengesetzten Richtung. Ist $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, e die Ionenladung, so ist $\mathfrak{E}$e die aufs Ion wirkende beschleunigende Kraft. Legt unter der Wirkung dieser Kraft das Ion einen Weg l bis zum Zusammenprall mit einem anderen Teilchen zurück, so hat es eine kinetische Energie gewonnen, welche der von der Kraft aufgewendeten Arbeit gleich ist, also:

$$\frac{1}{2} mv^2 = \mathfrak{E}e.l.$$

Damit ein Ion einen bestimmten, zur Stoßionisation ausreichenden Geschwindigkeitsbetrag bekommt, muß das Produkt $\mathfrak{E}$.l einen gewissen Wert erreichen. Nicht die Feldstärke $\mathfrak{E}$ allein ist also dafür maßgebend, sondern neben ihr auch der im Felde frei durchlaufene Weg l, der als freie Weglänge des Ions im Felde bezeichnet werden soll. Die Größe $\mathfrak{E}$.l ist der Spannungsbetrag, den das Ion frei durchlaufen muß, um stoßionisieren zu können. Man nennt sie Ionisierungsspannung. Dieselbe ist, wie sich gezeigt hat, für das positive und negative Ion von verschiedener Größe, was sich aus deren verschiedener Masse erklären

dürfte. Die positiven Ionen sind durchweg Atome oder Atomkomplexe, von denen ein Elektron abgespalten ist; die negativen Ionen sind teils freie, teils an Atome angelagerte Elektronen. Von ihnen kommen als Ionisatoren vorwiegend die freien Elektronen in Betracht, bei niederen Drucken oder bei hohen Temperaturen fast ausschließlich, bei den Edelgasen nach neueren Untersuchungen, besonders von J. Franck, auch bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen bereits in überwiegendem Maße. Das freie Elektron kann vermöge seiner außerordentlichen Kleinheit — es hat eine fast 2000 mal kleinere Masse als das leichteste bekannte Ion, das Wasserstoffion — vielleicht beim Stoß mehr in das Gefüge des gestoßenen Atoms eindringen; auch ist, wie sich aus den Gesetzen des unelastischen Stoßes ergibt, für eine bestimmte kinetische Energie des stoßenden Teilchens der auf das gestoßene übergehende Anteil derselben, also damit der Wirkungsgrad des Stoßes um so größer, je kleiner die Masse des stoßenden Teilchens ist.

Die Ionisierungsspannung hat sich ferner an der Grenzfläche von festen oder flüssigen Körpern gegen Gase wesentlich kleiner ergeben als im Gasinnern. Es ist dies vermutlich einer auslösenden, die Ionisation erleichternden Wirkung der Grenzkörper zuzuschreiben. Es beträgt beispielsweise die Ionisierungsspannung nach J. Stark für

	Ionisierungsspannung		Ionisierungsgeschwindigkeit	
	+ Ion	— Elektron	+ Ion	— Elektron
Luft im Innern des Gases	440 Volt	30 Volt	$7{,}7 \cdot 10^6$ cm/sec	$3{,}3 \cdot 10^8$ cm/sec
Luft an Grenze gegen Platin	350 Volt	15 Volt	$6{,}8 \cdot 10^6$ cm/sec	$2{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec

Die diesen Spannungswerten entsprechenden Größen der zur Ionisation erforderlichen Geschwindigkeiten, aus der oben angeführten Formel berechnet, sind daneben verzeichnet. Diese Geschwindigkeiten sind groß gegen die molekularen Geschwindigkeiten der Wärmebewegung, die selbst bei 1000° C. erst von der Größenordnung $2 . 10^5$ cm/sec ist. Darum ist ein Einfluß einer Temperaturerhöhung des Gases auf den Wert der Ionisierungsspannung nicht zu erwarten, wenn man bei dem Versuch die Dichte des Gases konstant läßt, und es ist auch in der Tat ein solcher nicht bemerkt worden. Die Gasteilchen sind also gegenüber den stoßionisierenden Gasionen als ruhend zu betrachten.

Da die freie Weglänge des Ions mit abnehmendem Druck, diesem annähernd umgekehrt proportional, zunimmt, die Ionisierungsspannung aber naturgemäß eine für das Gasmolekül charakteristische Größe ist, so folgt, daß die zur Stoßionisation erforderliche Feldstärke mit dem Druck gleichzeitig abnimmt. Es versteht sich, daß die freie Weglänge l des Ions im Felde nicht für durchweg alle Ionen im Gase denselben Wert hat, sondern es werden alle möglichen Werte von den kleinsten bis zu den größten vorkommen. Indessen hat für einen bestimmten Druck die Weglänge l und damit auch die Ionisierungsspannung $\mathfrak{E}.l$ einen alle anderen Werte bei weitem an Häufigkeit des Vorkommens überragenden Mittelwert. Dieser ist es, der zur Beobachtung gelangt.

4. Verzögerung des Eintritts von Glimm- und Funkenentladung. Zum Einsetzen jeder selbständigen Entladung ist nach der Thomsonschen Anschauung wenigstens ein ursprünglich vorhandenes Ion erforderlich, eine Bedingung, die, wie bereits auseinandergesetzt wurde, immer erfüllt ist. Es ist nun anzunehmen, daß die Ionen eine gewisse Zeit zur Erzeugung der für eine stromstarke Entladung nötigen ungeheuren Ionenzahl brauchen werden. Diese Zeit wird um so länger sein, je weniger Ionen ursprünglich vorhanden sind. Wenn in einem geschlossenen Gefäß zwei geladene Kugeln oder Platten einander gegenüberstehen, so mag es auch mitunter längere Zeit dauern, bis von den wenigen vorhandenen Ionen gerade einmal eins in den engen Bezirk ausreichender Feldstärke gelangt; die weitaus meisten werden von dem Streuungsfeld an die Elektroden befördert, ohne zur Stoßionisation ausreichende Geschwindigkeit zu erlangen. Hierin haben vermutlich die merkwürdigen Verzögerungserscheinungen ihren Grund, die den Eintritt einer spontanen Entladung oft erheblich verspäten. Legt man an zwei Elektroden eine zur Entladung ausreichende Spannung, so tritt im allgemeinen die Entladung nicht sofort ein, sondern erst nach einer gewissen Verzögerungsperiode. Diese ist von ganz unregelmäßiger Dauer, kann bei einem Versuch einen Bruchteil einer Sekunde, bei dem nächsten Anlegen einer selbst größeren Spannung viele Sekunden, ja selbst mehrere Minuten dauern. Sie ist besonders groß in sehr trockenem Gas und läßt sich daher an einer in abgeschlossenem Gefäß befindlichen Entladungsstrecke besonders leicht demonstrieren. Legt man die Spannung mit Hilfe eines Momentankontakts nur ganz kurze Zeit, etwa $^1/_{10}$ Sekunde, an die Elektroden, so kann sie mehrere Male so groß sein als die bei genügendem Warten zur Entladung ausreichende Spannung, ohne daß Entladung eintritt. Deshalb finden die stoßweisen Entladungen der Funkeninduktoren im allgemeinen bei erheblich höheren Spannungen statt, als

sie der eigentlichen „statischen“ Entladungsspannung der Funkenstrecke entsprechen. Sobald man dagegen auf irgendeine Weise Ionen in der Entladungsbahn erzeugt, indem man die Kathode ultraviolett belichtet, Röntgenstrahlen oder die Strahlung radioaktiver Körper auf das Gas wirken läßt, in die Nähe eine Flamme oder einen glühenden Körper stellt, so wird, wenigstens bei kräftiger Ionisation, die Verzögerungsperiode auf eine unmeßbar kleine Zeit herabgedrückt. Diese Erscheinungen sind in erster Linie von E. Warburg aufgeklärt worden.

5. Theorie von J. S. Townsend. Eine einfache und übersichtliche Theorie der durch Ionenstoß entstehenden elektrischen Strömung in Gasen hat J. S. Townsend gegeben. Da sie gleichzeitig vom ionentheoretischen Gesichtspunkt aus eine Anschauung darüber gibt, wann zwischen zwei Elektroden eine plötzliche leuchtende Entladung einsetzt, sei es als eine disruptive Funken- oder als kontinuierliche Glimmentladung, und da die experimentellen Untersuchungen Townsends eine ausgezeichnete Bestätigung seiner Theorie ergeben, so sei dieselbe hier in kurzen Zügen wiedergegeben. Es wird der Fall behandelt, daß zwei Platten in einem Gas einander gegenüberstehen, das elektrische Feld als gleichmäßig angenommen, ferner vorausgesetzt, daß aus der Kathodenplatte, etwa infolge Bestrahlung, eine gewisse Anzahl n_0 von negativen Teilchen pro Sekunde hervorkommen. Das Feld wird als so groß vorausgesetzt, daß sogleich Ionisierung durch Stoß eintritt, und die Teilchen keine Zeit zur Wiedervereinigung haben, sondern alle pro Sekunde erzeugten Ionen auch in der Sekunde an die Elektrode befördert werden, ihre Ladung also die Stromstärke ergibt. Die aus der Kathode kommenden n_0 Teilchen erfahren auf ihrem Wege nach der Anode einen rapiden Zuwachs, indem jedes Teilchen fortwährend neue erzeugt, die sich mitbewegen und ihrerseits auch wieder neue erzeugen. Es ist ersichtlich, daß die in der Sekunde an die Anode gelangende Zahl negativer Teilchen bei konstant gehaltener Feldstärke exponentiell mit dem Elektrodenabstand a wachsen muß. Ist links von der in Figur 4 herausgegriffenen Schicht von der Dicke dx die pro Sekunde erzeugte Zahl negativer Teilchen gleich p und erzeugt jedes negative Ion auf der Längeneinheit seiner Bahn α neue Ionen, so wächst p auf der Schichtbreite dx um

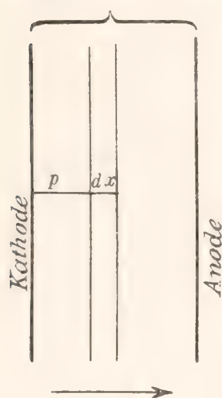


Fig. 4.

$$dp = \alpha (n_0 + p)\, dx,$$

weil durch die Schicht in der Sekunde $n_0 + p$ negative Ionen gehen. Die Integration gibt das Gesetz, nach welchem p mit x wächst, und führt man sie über den Plattenabstand a aus, so erhält man die Gesamtzahl aller zwischen den Platten pro Sekunde erzeugter negativer Ionen zu:

$$n = n_0 e^{\alpha . a},$$

n ist proportional dem fließenden Strom. J. Townsend maß nun J als Funktion des Plattenabstandes unter Konstanthaltung der elektrischen Feldstärke, und fand, daß das exponentielle Gesetz in dieser Form in Wirklichkeit nicht bestätigt wird. Dies zeigt folgende Zahlenreihe:

Abstand a	2 mm	6 mm	10 mm	11 mm
J beob.	2,86	24,2	373	2250
$J = n_0 e^{\alpha a}$	2,86	23,4	190	322
J ber.	2,87	24,6	380	2150

J wächst hiernach, wie man sieht, viel schneller als die Exponentialfunktion an. Townsend fand den Grund dieser Abweichung darin, daß in der angestellten Betrachtung noch ganz von der Möglichkeit einer Stoßionisierung auch durch die positiven Ionen abgesehen wurde. Eine einfach durchzuführende Erweiterung der Betrachtung ergibt unter Zulassung auch dieser Möglichkeit und unter der Annahme, daß jedes positive Ion auf dem cm seiner Bahn die Zahl β, jedes negative Ion die Zahl α von Ionen beiderlei Vorzeichens bildet, für die Zahl n aller im Plattenzwischenraum gebildeten Ionen den Ausdruck

$$n = \frac{n_0 (\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta) a}}{\alpha - \beta . e^{(\alpha - \beta) a}}$$

Dieser Ausdruck muß also die Stromstärke als Funktion des Plattenabstandes wiedergeben, wenn bei der Abstandsveränderung durch jedesmaliges Aendern der Spannung auf eine dem Abstand proportionale Größe die Feldstärke auf gleichem Wert erhalten wird. Die letzte Reihe obiger Tabelle gibt unter $J_{ber.}$ die nach dieser Formel berechneten Stromwerte, die sich in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit den beobachteten befinden. Die experimentell ermittelten Konstanten α und β haben hierbei die Beträge $\alpha = 5{,}25$, $\beta = 0{,}0141$, und zeigen durch den im Vergleich zu β hohen Wert von α, daß den positiven Ionen

unter gleichen Bedingungen eine sehr viel kleinere Fähigkeit durch Stoß zu ionisieren, zukommt, als den negativen Teilchen. Deshalb ist auch bei der Glimmentladung die Ionisierung durch die im Crookesschen Dunkelraum beschleunigten Elektronen der bestimmende Faktor.

Die Formel erlaubt nun eine weitere interessante Anwendung. Wenn unter Aufrechterhaltung des Feldes der Abstand der Elektrodenplatten vergrößert wird, so nimmt nach ihr der Strom immer schneller zu und muß für einen bestimmten Abstand, der durch Verschwinden des Nenners gegeben ist, theoretisch sogar unendlich stark werden. Dieser Fall $J = \infty$ tritt ein für den Abstand a, der gegeben ist durch:

$$\alpha = \beta e^{(\alpha - \beta) a}$$

oder:

$$a = \frac{\log \alpha - \log \beta}{\alpha - \beta}$$

Aus den bekannten Werten von α und β kann man demnach diesen Abstand a berechnen, bei welchem die Entladung von einem schwächeren, lichtlosen Zustand plötzlich in eine stromstarke, von Leuchterscheinungen begleitete Form übergehen muß, die je nach den äußeren elektrischen Bedingungen den Charakter der Glimm- oder der Bogenentladung hat und entweder kontinuierlich oder als Funken diskontinuierlich sein kann. Townsends Versuche ergaben auch in dieser Beziehung eine sehr befriedigende numerische Uebereinstimmung mit der Theorie.

C. Ionisation und Leuchterscheinungen bei der Glimmentladung.

1. Der allgemeine Verlauf der Glimmentladung. Wird an die Elektroden einer Entladungsröhre eine wachsende elektrische Spannung angelegt, so tritt bei einem bestimmten Wert derselben, wenn Verzögerungen ausgeschlossen sind, also etwa durch Belichten der Kathode gleich von Anfang an für das Vorhandensein einiger Ionen an der Kathodenoberfläche gesorgt wird, plötzlich eine stromstarke Entladung ein. Dieselbe erfolgt in dem Augenblick, in welchem die nach der Townsendschen Theorie notwendigen Vorbedingungen erfüllt sind. Letztere sind theoretisch übersichtlich, wenn die Entladung zwischen zwei hinreichend großen, einander gegenüberstehenden Metallplatten hervorgerufen wird. Sobald die Entladung, die durch hinreichende Elektrizitätszufuhr aufrecht erhalten werden möge, eingesetzt hat, gehen große Aenderungen in der Verteilung des elektrischen Feldes zwischen den Platten vor sich. Der vorher lineare Spannungsverlauf wird ein ungleichmäßiger, an beiden Elektroden, ganz besonders an der Kathode, wird das Spannungsgefälle ein bedeutendes, während dasselbe im übrigen Zwischenraum sehr wesentlich sinkt. Infolge der dadurch bedingten ganz anderen Verteilung der Ionengeschwindigkeiten ändert sich die Lage der Ionisationsherde. Ueber manche näheren Einzelheiten der Bedeutung der einzelnen Regionen bezüglich der bei der Stoßionisation in Betracht kommenden Vorgänge gehen die Meinungen noch auseinander. Im großen und ganzen dürfte der Verlauf der Glimmentladung der folgende sein: Die Hauptmenge der den Stromtransport übernehmenden Ionen wird im negativen Glimmlicht erzeugt und zwar durch die Zertrümmerung neutraler Gasatome infolge des Stoßes von Elektronen. Letztere erhalten in dem großen Spannungsgefälle des Crookesschen Dunkelraums die zur Stoßionisation erforderliche Geschwindigkeit. Sie werden, sobald die Entladung einmal eingeleitet ist, teils aus dem Kathodenmetall selbst, teils wohl auch aus der der Kathode anliegenden Gasschicht, welche dabei das Leuchten der ersten Kathodenschicht zeigt, fortdauernd durch die positiven Ionen erzeugt, die, aus dem negativen Glimmlicht herkommend, ebenfalls im Gefälle des Crookesraums die erforderliche Geschwindigkeit erhalten. Die Länge des Crookesschen Dunkelraums gibt hiernach direkt die Größe des Weges, den die Ionen ohne Zusammenprall in dem betreffenden elektrischen Felde zurücklegen; welche Ionen, darüber ist man verschiedener Meinung. Vermutlich wird die J. Starksche Ansicht, der Crookessche Dunkelraum und seine elektrische Spannung seien die freie Weglänge der positiven Ionen und deren Ionisierungsspannung, den Vorzug verdienen. In dem Artikel von E. Marx „Elektrizitätsleitung in Gasen" in diesem Handbuch ist indessen beispielsweise auch die gegenteilige Ansicht vertreten. Wie dem auch sei, jedenfalls stehen die beiden Stellen der Hauptionenerzeugung im Glimmlicht, das sind negatives Glimmlicht und die erste Schicht an der Kathodenoberfläche, in direktem, nahem Zusammenhang, indem die eine die andere bedingt; beide sind zur Aufrechterhaltung des Glimmstroms nötig. Ein Experiment von Wehnelt läßt diesen Zusammenhang recht deutlich erkennen. Wird an einer Stelle des Crookesschen Dunkelraums ein schattenwerfender Körper, etwa eine Drahtsonde eingeführt, so erfolgt die Schattenbildung nach beiden Seiten hin, im negativen Glimmlicht und in der ersten Kathodenschicht entstehen zwei einander gegenüberliegende dunkle Partien. Die Sonde hält die nach der Kathode hin sich bewegenden positiven Ionen auf und

erzeugt auf der Kathode eine Schattenstelle, an welcher keine Elektronenerzeugung stattfindet; in gleicher Weise wird im negativen Glimmlicht eine dunkle Stelle durch die Abblendung der Elektronen hervorgerufen.

Die im negativen Glimmlicht erzeugten negativen Ionen bewegen sich in der der Kathode abgewandten Richtung wegen des an Ort und Stelle vorhandenen sehr kleinen Spannungsgefälles nur langsam weiter und erlangen erst nach Durchlaufung des Faradayschen Dunkelraums, in welchem die Leitfähigkeit des Gases geringer, das elektrische Gefälle wieder größer ist, größere Geschwindigkeit, die an der Grenze des positiven Lichts gerade den zur Stoßionisation ausreichenden Betrag annimmt. In der gesamten Länge des positiven Lichts findet nunmehr eine Stoßionisation durch die bewegten Elektronen statt, wobei je nach den äußeren Umständen gewisse Periodizitäten auftreten können oder nicht (geschichtete, ungeschichtete positive Lichtsäule). Nahe der Anodenoberfläche, wo die Ionisierungsspannung des Elektrons durch die Nähe des Metalls herabgesetzt ist, findet durch die hinzuwandernden Elektronen nochmals eine intensivere Ionisierung statt, die den Anlaß zur Entstehung der leuchtenden Anodenschicht gibt. Nach diesem Ueberblick über das allgemeine Verhalten der Glimmentladung gehen wir nun zur Besprechung der einzelnen Teile derselben über.

2. Die einzelnen Teile der Glimmentladung. 2a) Die Leuchterscheinung an der Kathode (Fig. 2, 5, 11). Sie besteht aus den drei Teilen: erste Kathodenschicht, Crookesscher Dunkelraum, negatives Glimmlicht. Die erste bildet eine in Luft gelblichrote Lichthaut auf der Oberfläche des Metalls, welche stets die gleiche Flächenausdehnung hat wie das in Luft blaue negative Glimmlicht. Es ist dies nach dem oben auseinandergesetzten Zusammenhang der beiden Leuchterscheinungen direkt verständlich. Die Abgrenzung des negativen Glimmlichts gegen den Crookesraum ist eine sehr scharfe, während nach der anderen Seite hin der lichterfüllte Teil allmählich in den lichtlosen Faradayschen Raum übergeht. Bei nicht zu tiefem Druck und mäßiger Stromstärke des Entladungsstromes ist die Kathode nur teilweise von der Leuchterscheinung bedeckt. Die negative Glimmschicht ist dabei auch nur von geringer Dicke, so daß die Kathode teilweise mit einer leuchtenden Haut überzogen erscheint. Der Faradayraum reicht unter diesen Umständen bis nahe zur Kathode heran. Auf die Flächenausdehnung des negativen Lichts haben Druck und Stromstärke den dahin zu charakterisierenden Einfluß, daß Druckerniedrigung und Stromerhöhung den gleichen Effekt äußern. Erhöht man bei konstantem Druck die Stromstärke, so nimmt die Flächenausdehnung des Glimmlichts der Stromintensität proportional zu. Dabei bleibt die Dicke der Lichthaut, sowie ihrer Einzelschichten konstant, aber nur so lange bis die ganze Kathode vom Glimmlicht bedeckt ist. Von diesem Moment an findet bei weiterer Erhöhung der Stromstärke eine Ausdehnung der Leuchterscheinung in das Rohr hinein statt. Im ersten Teil dieses Vorganges, bevor also die Kathode ganz bedeckt ist, bleibt die Dichtigkeit des Stromes, d. i. der aus dem Quadratzentimeter der Kathodenoberfläche austretende Strom konstant. Dieselbe wird die normale Stromdichte der Glimmentladung genannt. Solange also der normale Zustand des Glimmstroms besteht, ändert sich die Dicke des negativen Lichts bei einer Aenderung der Stromstärke nicht. Erniedrigt man bei konstanter Stärke des Glimmstroms den Druck, so nimmt die Flächenausdehnung des Glimmlichts dem Druck umgekehrt proportional zu, bis die Kathode ganz von der leuchtenden Schicht überzogen ist. Hierbei ändern sich auch die Schichtdicken (vgl. den Abschnitt Crookesscher Dunkelraum). Mit abnehmendem Druck p nimmt demnach die normale Stromdichte j proportional ab, es ist also j/p eine Konstante. Ihre Größe wird durch die Natur des Kathodenmetalls sowie des Gases bestimmt. In Wasserstoff ist sie z. B. kleiner als in Stickstoff. Der Einfluß des Metalls ist derart, daß unter sonst gleichen Umständen die Konstante um so kleiner ist, je größer der normale Kathodenfall (vgl. weiter unten Abschnitt D3) an dem Metall ist. So ist sie für Platin kleiner als für Aluminium. Eine kleinere Konstante bedeutet: bei gleichem Druck und gleicher Intensität des Glimmstroms größere Flächenausdehnung des negativen Lichts. Nach N. Hehl hat die Konstante in Stickstoff für Platin den Wert 0,33, für Aluminium 0,467, wenn die Stromdichte in Milliampere pro Quadratzentimeter, der Druck in Millimeter Quecksilber gerechnet wird.

Auch die Temperatur hat Einfluß auf die beschriebenen Erscheinungen, indem die genannte Konstante etwa proportional der absoluten Temperatur zunimmt.

Die Eigenschaft des negativen Glimmlichts, eine der Stromstärke proportionale Flächenausdehnung auf der Kathode anzunehmen, findet nach E. Gehrcke in dem Glimmlichtoszillographen eine praktische Verwendung. In einem gestreckten Glasrohr stehen zwei längere Drahtelektroden so einander gegenüber, daß die eine die direkte Verlängerung der anderen bildet und zwischen beiden nur ein kleiner Zwischenraum bleibt. Wird die Röhre von Wechselstrom durchflossen,

so gleitet die Grenze des Glimmlichts längs der Elektroden hin und her und zeichnet, im rotierenden Spiegel betrachtet, die Kurvenform des Wechselstroms.

Für die Dicke der einzelnen Schichten des Kathodenlichts, insbesondere des Crookesschen Dunkelraums, sind neben der Natur des Kathodenmetalls sowie des Gases dessen Druck und Temperatur sowie auch die Stromdichtigkeit bestimmende Faktoren.

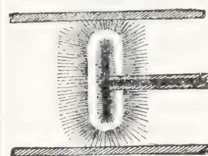
a) Crookesscher Dunkelraum. Es bestehen hier erfahrungsgemäß folgende Sätze:

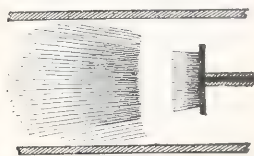
1. Bei normaler Dichte des Glimmstroms ist die Dicke des Crookesschen Dunkelraums nahezu umgekehrt proportional zum Gasdruck. Sie ist ceteris paribus für ein bestimmtes Gas von bestimmter Größe. Daß sie z. B. für Wasserstoff größer als für Stickstoff ist, ist ebenso wie der eben genannte Satz bei der weiter oben geschilderten Bedeutung des Dunkelraums als freier Ionenweglänge direkt verständlich. Bei Konstanz des Gasdrucks und der Stromstärke wächst die Dicke des Dunkelraums mit steigender Temperatur.

2. Der Crookessche Dunkelraum besitzt bei einem konstanten Drucke seine größte Dicke dann, wenn der Glimmstrom der normale ist. Solange dies der Fall, erfolgt keine Aenderung derselben mit der Stromstärke. Sobald aber der normale Zustand der Glimmentladung bei völlig lichtbedeckter Kathode aufhört, also die Stromdichte bei Erhöhung der Gesamtstromstärke zu steigen beginnt, nimmt die Dicke des Dunkelraums ab, und zwar zuerst schnell, dann langsamer, um einem konstanten Endwert zuzustreben. Solange dieser nicht erreicht ist, ist also der Dunkelraum bei größerer Stromdichte kürzer. Damit hängt die Erscheinung zusammen, daß bei nicht völlig vom Glimmlicht bedeckter Kathode der Rand desselben von der Kathode abgebogen erscheint. Dort geht der stromdurchflossene Teil kontinuierlich durch ein Gebiet kleinerer Stromdichte, also dickeren Dunkelraums, in das stromlose Gebiet über. Nach H. Ebert und P. Ewers hat der konstante Endwert der Dunkelraumdicke bei 1 mm Gasdruck an einer Aluminiumkathode die Werte:

in Wasserstoff	5,59 mm
in Kohlensäure	2,61 „
in Stickstoff	2,11 „
in Sauerstoff	1,41 „

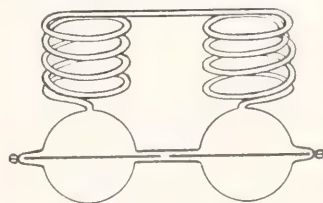
Wird in einem Entladungsrohr der Gasdruck so weit erniedrigt, daß der Kathodendunkelraum die Glaswand erreicht, so wird an diesen Stellen die Entstehung des negativen Glimmlichts verhindert, und damit aber auch gleichzeitig die zur Aufrechterhaltung des Entladungsstroms in diesem Gebiet notwendige Elektronenerzeugung an dem der Glaswand gegenüber befindlichen Teil der Kathode unterbunden. Darum verschwindet auf diesem Teil der Kathode die erste Kathodenschicht und es beschränkt sich die Entladung auf die Raumteile, wo dem negativen Glimmlicht die Entstehungsmöglichkeit gegeben ist. Die Figuren 5 und 6 zeigen das Aussehen der Entladung bevor


Fig. 5.


Fig. 6.

der Dunkelraum die seitlich der Kathode befindliche Glaswand erreicht hat und nachdem dies geschehen ist.

Hierdurch finden folgende sehr bekannten Versuche ihre direkte Erklärung: Wenn man zwei scheibenförmige Elektroden in einem zylindrischen Rohr einander so gegenüberstellt, daß sie den Querschnitt des Rohres ausfüllen, und, von Atmosphärendruck ausgehend, den Gasdruck allmählich erniedrigt, so nimmt die zur Entladung notwendige Spannung erst ab bis zu einem Minimum, um sodann wieder erheblich anzusteigen und ungemein hohe Werte anzunehmen, wenn die Anodenplatte ganz von dem Crookesschen Dunkelraum erreicht wird. Die hierfür notwendige Druckverkleinerung ist um so geringer, je kleiner der Abstand der Elektrodenplatten ist. Es ist schließlich überhaupt nicht mehr möglich, eine Entladung in dem Zwischenraum der Platten zu erhalten, weil die Entstehung des negativen Glimmlichts und damit überhaupt die zur Entladung notwendige Ionenbildung verhindert ist. Bei sehr niedrigen Gasdrucken bekommt der Dunkelraum Längen, die nach Zentimetern und Dezimetern zählen können. Auch bei entfernteren Elektroden sind dann die Entladungsspannungen sehr hohe, wie z. B. bei


Fig. 7.

harten Röntgenröhren. In dem bekannten Versuch von W. Hittorf mit einem Entladungsrohr von der Form Figur 7 nimmt, wie

es nach den eben gemachten Ausführungen verständlich ist, die Entladung schon bei wenig Verdünnung des Gases nicht mehr den Weg zwischen den einander sehr nahe (1 mm) befindlichen Enden der Drahtelektroden in dem kurzen Verbindungsrohr der Kugeln, sondern durch das spiralig gewundene Rohr, selbst wenn dieses mehrere Meter lang ist.

β) Negatives Glimmlicht. Die Ausdehnung des negativen Glimmlichts ist weit weniger scharf definiert als diejenige des Dunkelraums an der Kathode, weil es mit allmählich abnehmender Helligkeit in den Faradayschen Dunkelraum übergeht. Da das negative Glimmlicht in der Gasionisation seitens der von der Kathode her fliegenden Elektronen seine Entstehungsursache hat, so reicht es naturgemäß um so weiter in das Rohr hinein, je geringer der Druck ist. Je weiter evakuiert wird, auf desto weitere Strecken fliegen die Elektronen frei, ohne Zusammenprall mit Gasatomen. Sie zeigen dann in ihrer geradlinigen Ausbreitung auf immer größere Wegstrecken einen strahlenartigen Charakter. Diese Entstehung des negativen Glimmlichts durch eine von der Kathode der Entladungsröhre ausgehende Kathodenstrahlung, die bei Druckerniedrigung sich immer weiter in das Rohr ausdehnt, unabhängig von der eigentlichen Bahn des die Röhre durchfließenden Stroms, um endlich bei genügend tiefen Drucken selbst sehr weite Wegstrecken in langen Rohren zurückzulegen, ist mit einem von Crookes angegebenen Entladungsrohr zu demonstrieren. Ist die in der Mitte des Rohrs (Fig. 8) befindliche, bis auf eine kleine

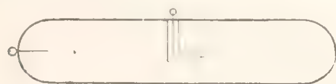


Fig. 8.

freie Spitze mit Glasrohr umhüllte Elektrode Anode, so biegt die an ihr ansetzende positive Lichtsäule dicht vor ihr um und nimmt als Lichtband nach der Kathode hin gerichtet ihren Weg. Ist die umgebogene Elektrode dagegen Kathode, so dehnt sich das negative Glimmlicht in den elektroden- und stromlosen Teil des Rohrs aus, dort wo es die Glaswand trifft, die bekannte, bei gewöhnlichem Biegeglas grüne Fluoreszenz hervorrufend.

γ) Die erste Kathodenschicht. Ihr Leuchten wird durch die positiven Ionen hervorgerufen, welche in großer Zahl aus dem negativen Glimmlicht heraus nach der Kathode hin eilen und dort das Gas ionisieren. Diejenigen positiven Teilchen, welche nicht auf Gasatome treffen, werden von der Kathode selbst auf ihrem Fluge aufgehalten. Bohrt man aber einen Kanal in die Kathodenscheibe, so kann man es leicht erreichen, daß die positiven Ionen durch diesen hindurch in den jenseitigen entladungsfreien Teil des Rohrs fliegen, und zwar auf weite Strecken, wenn die Gasdichte genügend klein ist. Sie bilden so die positiv geladenen, von E. Goldstein entdeckten und nach ihrer Entstehung von ihm so genannten Kanalstrahlen. Wie J. Stark gezeigt hat, rührt das Leuchten dieser Strahlenart sowie der ersten Kathodenschicht nur zum Teil von der durch den Stoß auf die Gasatome hervorgerufenen Ionisation her. Dieser Teil des Leuchtens zeigt, wie das negative Glimmlicht, ein Bandenspektrum. Gleichzeitig tritt aber in dem Licht auch ein Linienspektrum auf, und daraus, daß dessen Linien, in der Flugrichtung der positiven Ionen beobachtet, den Dopplereffekt aufweisen, konnte J. Stark den ungemein interessanten Schluß ziehen, daß ein Teil des Leuchtens von den schnell bewegten positiven Teilchen selbst ausgesandt wird. Das im Kanalstrahl bewegte positive Ion wird oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit, die es dazu besitzen muß, zu einem lichtaussendenden Zentrum. Das ausgesandte Licht zeigt ein Linienspektrum, welches für die Natur des bewegten Ions charakteristisch ist.

2b) Die positive Lichtsäule und der Faradaysche Dunkelraum. Das positive Licht beginnt auf der der Kathode zugewandten Seite dort, wo die im Glimmlicht durch Stoß freigewordenen Elektronen nach Durchlaufung des Faradayschen dunklen Raumes genügende Geschwindigkeit erlangt haben, um ihrerseits auf das Gas stoßionisierend zu wirken. Es präsentiert sich, je nach äußeren Umständen, entweder als eine kontinuierliche Lichtsäule oder als eine Aufeinanderfolge einzelner leuchtender Schichten. Diesen letzteren Fall lassen wir vorerst beiseite und betrachten zunächst das Verhalten der ungeschichteten positiven Lichtsäule. Die Länge derselben hängt von verschiedenen Umständen ab. In einem Rohr mit verschiebbarer Anode ist die positive Säule lang, wenn die Elektroden entfernt sind; in dem Betrage, um welchen man die Anode auf die Kathode zu verschiebt, verkürzt sie sich, so daß es den Anschein hat, als ziehe sich die Lichtsäule in die Anode hinein. Man kann auf diese Weise das positive Licht ganz zum Verschwinden bringen, so daß nur der negative Teil der Glimmstromleuchterscheinung übrig bleibt.

Wenn man in einem längeren zylindrischen Rohr von kleiner Stromstärke ausgeht, so ist das positive Licht zuerst ganz kurz, nur auf die nächste Umgebung der Anode beschränkt. Erhöht man die Stromstärke, so dehnt sich das positive Licht in das Rohr hinein aus und bringt den Faradayschen Dunkelraum schließlich

fast völlig zum Verschwinden, so daß es hart an das negative Glimmlicht heranreicht. Wird der Strom weiter verstärkt, so beginnt jetzt aber die positive Lichtsäule vor dem sich ausbreitenden negativen Glimmlicht zurückzuweichen, um schließlich von diesem völlig bis zur Anodenoberfläche vertrieben zu werden. Die beschriebenen durch Erhöhung der Stromstärke bei konstantem Gasdruck verursachten Erscheinungen werden in gleicher Weise auch durch eine Druckerniedrigung bei konstant gehaltener Stromstärke veranlaßt. Die positive Lichtsäule erfüllt nicht immer den ganzen, ihr zur Verfügung stehenden Raum der Entladungsröhre. Besonders bei höheren Drucken zieht sie sich vielmehr in ein immer schmaleres Lichtband zusammen, um endlich das Gas nur noch als ein feiner Faden zu durchziehen und das Aussehen des elektrischen Funkens anzunehmen. Wie eine Druckerniedrigung wirkt auch hier eine Erhöhung der Stromstärke gleichartig auf das positive Licht ein, indem auch sie dasselbe verbreitert.

D. Das elektrische Spannungsgefälle bei der Glimmentladung.

1. Der allgemeine räumliche Verlauf des Spannungsabfalles. Methoden zu seiner Bestimmung. In den beiden Figuren sind zwei typische Fälle des Spannungsverlaufs in einem Glimmstrom wiedergegeben. Figur 9 zeigt nach W. P. Graham denselben in einer ungeschichteten Glimmentladung durch reinen Stickstoff, Figur 10 nach H. A. Wilson bei einer geschichteten Entladung durch Wasserstoffgas. Die Kurven geben das Gefälle in Volt pro Zentimeter als Funktion des Abstandes von der Anode, der in der ersten Figur in Millimetern, in der zweiten in Zentimetern angegeben ist. Das allgemeine Charakteristikum ist: große Gefälle an den Elektroden, besonders an der Kathode im Crookesschen Dunkelraum, mittelstarkes räumlich sehr konstantes Gefälle in der positiven Lichtsäule, das auch bei der geschichteten Säule, abgesehen von den Schwankungen zwischen den einzelnen Schichten, sich auf einer gleichen mittleren Höhe hält. Schneller Abfall des Spannungsgefälles im Faradayschen Dunkelraum bis auf sehr kleine Werte im negativen Glimmlicht.

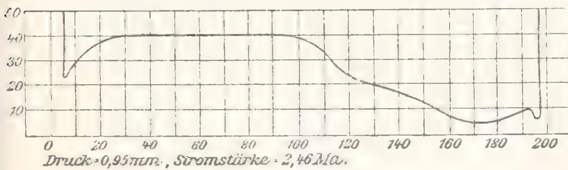


Fig. 9.

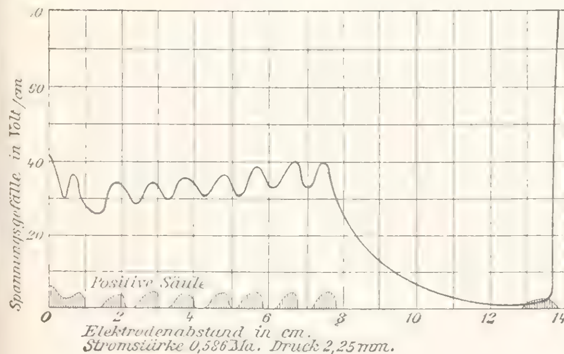


Fig. 10.

Die meist verwendete Methode ist die elektrometrische Messung der Spannung zwischen zwei in bekanntem Abstand eingeführten feinen Sonden. Um diese an die verschiedenen Stellen der Glimmentladung zu bringen, kann man entweder bewegliche Sonden anwenden oder bei festem Sondenpaar Anode und Kathode des Entladungsrohrs verschiebbar anordnen. Die Verschiebung wird zweckmäßig mittels eines Magneten bewirkt, der ein mit der zu verrückenden Elektrode starr verbundenes Eisenstück anzieht. Einige Worte müssen über die Zuverlässigkeit von Sondenmessungen in der Glimmentladung gesagt werden. Eine Sonde nimmt in leitender Umgebung, abgesehen von Kontaktspannungen, die in der Größenordnung eines Volts gegen das umgebende Gas bestehen und in der Oberflächenschicht des Metalls ihren Sitz haben, die Spannung der Umgebung an, und zwar um so schneller, je besser leitend die Umgebung ist. In Isolatoren, wie z. B. im unionisierten Gase, ist für die Ableitung der Influenzelektrizität zu sorgen, wenn die Sonde die Spannung der Stelle annehmen soll, an welcher sie sich befindet. Es geschieht dies in den sogenannten Tropfelektroden wie auch in den Flammen- oder den Radiumkollektoren. In den gut leitenden Partien des Glimmstroms, also im positiven und im negativen Glimmlicht, sind Sondenmessungen unbedenklich. Die Kontaktspannungen fallen bei der Differenzmessung mit zwei Sonden fort, sofern diese aus dem gleichen, reinen Metall angefertigt sind. Unzuverlässig werden dagegen Sondenmessungen im schlechtleitenden Crookesschen Dunkelraum, in welchem der Sonde fortdauernd durch das Bombardement der positiven sowohl wie auch der negativen Ionen in mit dem Ort wechselndem Betrage Ladungen zugeführt werden, für deren genügend schnelle Ableitung die Leitfähigkeit des Gases an dieser Stelle nicht ausreicht. Dies muß Fehler bedingen, selbst wenn man von der

Störung der Entladung durch Schattenwerfen der Sonde absieht.

Von W. Aston ist darum neuerdings eine Methode angegeben worden, welche die Sondenmessung im dunklen Kathodenraum für gewisse Fälle zu ersetzen imstande ist. Es wird parallel der Kathodenfläche, also senkrecht zum Gefälle der Entladung ein in einem Seitenrohr erzeugtes Kathodenstrahlbündel gesandt, und dessen Ablenkung durch das elektrische Feld des Dunkelraums gemessen. Die Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn die elektrischen Niveauflächen zur Kathode parallele Ebenen sind. Man darf nach A. Wehnelt sich hierfür nicht zu weit vom normalen Zustand des Glimmstroms entfernen. Das von Graham beobachtete in Figur 9 sich zeigende kleine Maximum und Minimum des Gefälles im Kathodendunkelraum ist nach Wehnelt auf Fehler der Sondenmethode zurückzuführen.

2. Das Gefälle in der positiven Lichtsäule nimmt mit wachsender Stromstärke ab, in engen Rohren schneller als in weiten. Auch hier hat Druckverminderung bei konstant gehaltener Stromstärke wieder die gleiche Wirkung. Als Beispiel seien die positiven Gefälle in Stickstoff und Helium angeführt (entnommen aus Winkelmanns Handbuch).

Stickstoff.
Röhrendurchmesser 3 cm
Stromstärke $1,2 . 10^{-3}$ Amp.

Druck mm	Gefälle Volt auf 1 cm
8	156,8
6	123,8
4	92,2
2	55,4
1,5	43,0

Helium.
Röhrendurchmesser 2,5 cm
Stromstärke $0,52 . 10^{-3}$ Amp.

Druck mm	Gefälle Volt auf 1 cm
12,53	34,0
10,46	28,9
8,73	24,8
6,68	19,3
5,18	15,2

Ist die Lichtsäule geschichtet, so besitzt, wie aus Figur 10 ersichtlich ist, das Spannungsgefälle Maxima und Minima. Diese liegen im leuchtenden Anfang, jene im dunklen Ende der Schichten. R. W. Wood stellte mittels des Bolometers fest, daß auch die Temperatur in der geschichteten Entladung periodische örtliche Schwankungen aufweist; sie hat in dem hellsten Teil der Schicht ihren maximalen Wert. Zwischen den hellen und dunklen Stellen zeigten sich Temperaturunterschiede in der Größenordnung 1° C. Daraus, daß die Stellen höchster Temperatur und diejenigen größten Spannungsgefälles nicht zusammenfallen, ist der Schluß zu ziehen, daß die elektrische Arbeit nicht dort, wo sie geleistet wird, sich in Wärme umsetzt. Die Ionen erfahren vielmehr im dunklen Teile der Schichtung Beschleunigungen und geben ihre erlangte kinetische Energie erst nach Durchlaufung ihrer mittleren freien Weglänge an das Gas ab, dasselbe erhitzend und ionisierend. Auch die Leitfähigkeit des Gases zeigt, mit Hilfe eines Querstroms untersucht, einen periodischen Verlauf, maximale Beträge in den leuchtenden, minimale in den dunklen Teilen der Schichten.

3. Kathodengefälle. Das Kathodengefälle, d. i. die Spannung zwischen der Kathode und dem Anfang des negativen Glimmlichts, in welchem die Spannung sich ja nur ungemein wenig ändert, wird bestimmt, indem man in die negative Glimmschicht eine Sonde einführt und deren Spannung gegen die Kathode mit dem Elektrometer mißt. Normal heißt der Kathodenfall, solange die Glimmentladung die normale ist, d. h. solange das Glimmlicht noch nicht die ganze Kathode bedeckt. Der normale Kathodenfall zeigt die sehr interessante Eigentümlichkeit, von Stromstärke, Gasdruck und Temperatur gänzlich unabhängig zu sein. Er ist eine für das Kathodenmetall und das Gas, in welchem die Entladung stattfindet, charakteristische Größe, die von E. Warburg und einer Reihe von Schülern desselben genau ermittelt worden ist. Sie stellt wahrscheinlich die vom Metall katalytisch beeinflußte Ionisierungsspannung des positiven Ions dar. Die Tabelle gibt einen Ueberblick über die bestimmten Werte des Kathodengefälles. Es ist bei solchen Messungen sehr auf Reinheit des Gases zu achten, wenn man richtige, reproduzierbare Werte erhalten will. Insbesondere sind Spuren von Sauerstoffbeimengungen von bedeutendem Einfluß, indem sie den Kathodenfall stark vergrößern. Den kleinsten bis jetzt bekannten Wert von 69 Volt zeigt eine Kaliumkathode in Helium. Die größten Werte hat der Kathodenfall in zusammengesetzten Gasen.

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Sobald das Glimmlicht die Kathode ganz bedeckt, die Entladung also abnormal wird, nimmt der Kathodenfall zu, wenn die Stromstärke wächst, oder wenn der Gasdruck erniedrigt wird, zeigt aber mit der Temperatur keine in Betracht

	Pt	Hg	Ag	Cu	Fe	Zn	Al	Mg	Na	K	KNa
Sauerstoff . . .	369	—	—	—	—	—	—	310	—	—	—
Wasserstoff . .	300	—	295	280	230	213	190	168	185	172	169
Stickstoff . . .	232	226	—	—	—	—	—	207	178	170	125
Helium	160	142,5	162	177	161	143	141	125	80	69	78,5
Argon	167	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
Ammoniak . .	370	—	—	380	—	330	—	—	—	—	—
Kohlensäure . .	475	—	—	460	—	410	—	—	—	—	—

Kathodenfall an Platin in:

Quecksilberdampf . .	340	Quecksilberchlorid . .	365	Stickstoffdioxyd . . .	387
Chlor	320	,, bromid . .	395	Stickoxyd	365
Brom	376	,, jodid . . .	432,5	Stickoxydul	331
Jod	380				

kommende Veränderung, sofern dabei die Gasdichte konstant gehalten wird. Der abnormale Kathodenfall wird um so größer, je mehr man die Ansatzfläche des Glimmlichts verkleinert. Das kann, wie weiter oben gezeigt wurde, außer durch Anwendung einer kleinen Kathode, auch dadurch geschehen, daß man etwa die Glaswand der Kathode so nahe bringt, daß sie innerhalb des Crookesschen Dunkelraums zu liegen kommt.

Auch an der Kathode fallen größtes Gefälle und größte Wärmeerzeugung nicht zusammen. Während im Dunkelraum also gerade dort, wo das Gefälle sehr intensiv ist, sehr wenig Wärme produziert wird, findet im Glimmlicht eine lebhafte Erhitzung des Gases statt, bei höheren Drucken, etwa bei normalem Glimmstrom, am meisten in dem der Kathode zugewendeten hellsten Teil der Glimmschicht. Wenn das Glimmlicht bei weiterer Evakuation sich ausdehnt, so verteilt sich auch die Wärmeerzeugung auf einen größeren Raum, um endlich, bei verschwindendem Glimmlicht so gut wie völlig aufzuhören. Durch die hinausfliegenden Kathodenstrahlen wird die Energie aus dem Glimmlichtgebiet fortgetragen und tritt dort als Wärme auf, wo die Strahlen auf Hindernisse, wie z. B. die Rohrwand, auftreffen. Der Kathodenfall setzt sich zusammen aus dem Gefälle im Crookesschen Dunkelraum und einem Spannungssprung an der Kathodenoberfläche, der bei normalem Glimmstrom nach W. H. Westphal auch einen normalen, von Druck und Stromstärke unabhängigen, für Gas und Metall charakteristischen Betrag hat.

4. Anodengefälle. Auch unmittelbar an der Anode findet ein Spannungsgefälle statt, das indessen kleiner ist wie dasjenige an der Kathode. Das Anodengefälle ist nach Cl. A. Skinner in der Regel kleiner für das Metall, welches das größere Kathodengefälle hat. Es ist unabhängig von der Stromstärke im Entladungsrohr, wie das normale Kathodengefälle. Die Leuchterscheinung an der Anode weist nach E. Gehrcke auch große Analogien zu derjenigen an der Kathode auf. Das anodische Glimmlicht ist als eine die Anode bedeckende Lichthaut am besten zu beobachten in weiten Rohren bei nicht zu hohen Drucken und Stromstärken. Die positive Lichtsäule verschwindet in diesem Fall fast völlig, und es bleibt von dem anodischen Licht nur diese, in Luft oder Stickstoff rötliche, in Wasserstoff fahl weißliche Lichthaut übrig. Wie das negative Glimmlicht bedeckt diese, dabei blasser werdend, eine mit abnehmendem Druck größer werdende Fläche der Elektrode; zwischen ihr und der Anodenoberfläche ist, besonders gut bei polierten Elektroden, ein Dunkelraum zu bemerken, dessen Dicke nach Zehntelmillimetern rechnet. Am Glimmlichtoszillographen ist ferner festzustellen, daß auch das anodische Glimmlicht eine der Stromstärke proportionale Ausdehnung auf der Anode besitzt.

5. Zusammengesetzte Gase und Gasgemische. Spektrales Verhalten. Gase mit zusammengesetzten Molekülen, wie Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methan, Stickoxyde u. a. m. werden durch den Glimmstrom zersetzt. Sie sind auf ihr Verhalten bei der Glimmentladung von Capstick zuerst geprüft worden, der für einzelne derselben recht hohe Werte des Kathodenfalles fand (Wasserdampf 469 Volt, Ammoniak 582 Volt). Er glaubte, aus seinen Messungen den Schluß ziehen zu dürfen, daß sich der Kathodenfall der Verbindung aus denen der Gaskomponenten in gleicher Weise wie das zusammengesetzte Molekül aus den Atomen additiv zusammensetzt, so daß das Kathodengefälle als eine charakteristische Eigenschaft des Atoms anzusehen wäre. Dieses Gesetz hat sich jedoch nach weiteren Untersuchungen von G. Gehlhoff im Warburgschen Laboratorium nicht bestätigt. Diese Messungen wurden, um den störenden Einfluß der Gaszersetzung zu vermeiden oder auf ein Mindestmaß herabzudrücken, in strömendem Gase,

also unter fortwährendem Einströmen frischen Gases und Arbeiten einer schnellwirkenden Oelluftpumpe, ausgeführt. Die Resultate an einigen Gasen und Metallen sind in der oben angegebenen Tabelle für das Kathodengefälle mitgeteilt. Es zeigte sich, daß in diesen Gasen bei den meist nach Millimetern zählenden Drucken das Gefälle im negativen Glimmlicht nicht mehr klein gegen den Kathodenfall ist. Unter letzterem wurde hier die Spannung der Kathode gegen die Grenze von Glimmlicht und Crookesschem Dunkelraum verstanden.

Recht auffällige elektrische und spektrale Erscheinungen zeigen sich bei der Glimmentladung durch Gasgemische, insbesondere solche, welche die eine Komponente nur in sehr geringem Betrage, nur als „Verunreinigung" des anderen Bestandteils enthalten. So wird der Kathodenfall in Wasserstoff, mehr noch in Stickstoff und ganz besonders in den sogenannten Edelgasen bedeutend erhöht durch spurenweise Beimengung von Sauerstoff. Gleichzeitig beobachtet man, daß die spektrale Wahrnehmbarkeit, wieder ganz besonders der Edelgase, sehr erheblich herabgesetzt wird. Während Spuren von Wasserstoff oder Sauerstoff, die reinem Helium oder Argon beigemengt sind, hell ihr Spektrum aussenden und dabei dasjenige ihrer edleren Gastfreunde völlig in den Hintergrund drängen, ist umgekehrt erst ein sehr hoher Prozentgehalt des Edelgases in einem Gemisch mit einem der gewöhnlichen Gase spektral wahrzunehmen. Den gleichen Einfluß spurenweiser Beimengungen konnte Warburg an der Spitzenentladung wahrnehmen. Sehr aufklärend für diese eigentümlichen Erscheinungen sind neuere Untersuchungen von J. Franck gewesen, welchem der Nachweis gelang, daß die Wirkung der Beimengungen in einer Herabsetzung der in den Edelgasen besonders großen Beweglichkeit des negativen Ions besteht. Den Zusammenhang mit den genannten Erscheinungen hat man sich etwa folgendermaßen zu denken: Man kann die Gase nach ihrer Affinität zum Elektron, d. h. nach der Größe der anziehenden Kraft, die ihre Moleküle oder Atome auf das Elektron ausüben, in eine Reihe ordnen, in der, wie man auch sagt, jedes Gas einen elektronegativeren Charakter als das folgende hat. Es ist die folgende: Chlor, Stickoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Edelgase. In den letzteren ist die Affinität zum Elektron jedenfalls sehr gering, was sich auch in dem chemisch völlig indifferenten Verhalten derselben äußert. Freie Elektronen besitzen in diesen Gasen darum große Lebensdauer und freie Weglängen. Es ist in der Tat im Zusammenhang hiermit die elektrische Leitfähigkeit der Edelgase eine sehr beträchtliche, der Crookessche Dunkelraum bei gleichen Drucken von erheblich größerer Länge als in den anderen Gasen und die Ionisierungsspannung ist gering. Mischt man dem inaktiven Gase ein stark elektronegatives Gas, wie Sauerstoff oder Chlor bei, so üben dessen Moleküle erheblichere Anziehungskräfte auf die Elektronen aus. Hierdurch wird aber erstens die freie Weglänge stark verkleinert, wodurch das ausgezeichnete Verhalten in elektrischer Hinsicht aufhört, und zweitens werden auf Kosten der Zusammenstöße mit den Atomen des Edelgases jetzt vorwiegend solche mit denen des beigemengten Gases erfolgen, wodurch das vorzugsweise Leuchten dieses letzteren seine Erklärung findet. In dem stark elektronegativen Charakter des sich bildenden Stickoxyds liegt im Sinne dieser Darstellung auch die Erklärung dafür, daß der Kathodenfall bei einer normalen Glimmentladung durch Luft allmählich (nach Warburg von 340 bis auf 400 Volt) ansteigt.

Wie die Funken- und Lichtbogenentladung für die Spektralanalyse der Metalle, so bildet die Glimmentladung das wichtigste Hilfsmittel für die spektrale Untersuchung der Gase. Die positive Lichtsäule wird in den Spektralröhren meist in eine Kapillare eingeengt, in welcher das Gas wegen der großen Stromdichte hell leuchtet. Zu besonderer Lichtausnutzung dienen Röhren mit Längsdurchsicht.

6. Die Schichtung der positiven Lichtsäule. Die positive Lichtsäule kann entweder als eine kontinuierliche Lichterscheinung auftreten oder (Fig. 11) in einzelne Schichten zerfallen. Ueber die Bedingungen, unter welchen eine Schichtung auftritt, sind viele Untersuchungen angestellt, jedoch lassen sie sich bislang nicht in einer bestimmten Form präzisieren. Neben Druck, Stromstärke, Länge und Weite des Entladungsrohrs spielen noch andere Umstände wie Form der Elektroden, Art der Entladung, Reinheit des Gases usw. eine große Rolle. Bezüglich des letzten Punktes besteht im allgemeinen der Satz, daß Schichtung um so schwerer zu erhalten ist, je reiner das Gas ist. Ob sie in absolut reinem Gas überhaupt nicht auftritt, diese Frage dürfte wohl noch



Fig. 11.

als unerledigt zu gelten haben. Hinsichtlich der Leichtigkeit des Auftretens von Schichten verhalten sich die einzelnen Gase verschieden. Während die Edelgase, ferner besonders auch Wasserstoff sehr leicht und kräftig Schichten bilden, sind solche in Sauerstoff nur sehr lichtschwach, in reinem Sauerstoff wohl überhaupt nicht zu erhalten. Die schönsten Schichten zeigen sich in organischen Dämpfen.

Die Länge einer Schicht, d. i. der Abstand zweier aufeinanderfolgender Schichten, hängt von vielen Umständen ab; neben Gasdruck, Stromstärke, Rohrform sind auch die Temperatur, sowie die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes von Einfluß. Im allgemeinen ist die Länge aller Schichten, mit Ausnahme der von der Kathode aus ersten, die meist etwas größer ist, längs der ganzen positiven Säule ungefähr die gleiche. Bezüglich der einzelnen Ergebnisse experimenteller Untersuchungen über den Einfluß der die Schichtlänge bestimmenden Faktoren muß auf das eingehende am Schluß zitierte Referat von R. Seeliger verwiesen werden. Einzelne Gase verhalten sich voneinander abweichend, im allgemeinen nimmt aber die Schichtlänge mit wachsender Stromstärke bis zu einem konstanten Endwert zu. Dieser Endwert wächst mit abnehmendem Druck. Für die Abhängigkeit der Schichtlänge überhaupt vom Gasdruck ist ein einfaches Gesetz eigentlich kaum zu erwarten, weil gleichzeitig mit dem Druck die Entladung variiert, indem der Querschnitt der positiven Lichtsäule und damit also die Stromdichte sich ändert. Wenn die Schichten die Gefäßwände nicht berühren, soll nach Willows der Schichtabstand dem Druck umgekehrt proportional, also $l:l_0 = p_0:p$ sein. Ein älteres, von Goldstein aufgestelltes Gesetz hat die Form $l/l_0 = (p_0/p)^m$, worin m ein für jedes Gas charakteristischer Exponent sein soll, dessen Größe kleiner als 1 ist.

Elektrisches Spannungsgefälle, Leitfähigkeit, Temperatur schwanken periodisch mit den Schichten. Alle drei Größen haben in den hellen Teilen Maxima, in den dunklen Teilen Minima. Würde das Ohmsche Gesetz für den Glimmstrom gelten, so müßte das Spannungsgefälle dort ein Minimum haben, wo die Leitfähigkeit ihr Maximum besitzt. Die vorwiegende Ionisation findet in dem hellen Teile der Schichten statt. Nach der Anschauung der Stoßtheorie gewinnen die dort frei gewordenen Elektronen auf ihrem Wege bis zur nächsten Schicht die zur neuen Stoßionisation erforderliche Bewegungsenergie. Der Abstand zweier benachbarter Schichten stellt demnach die freie Weglänge, das Spannungsgefälle zwischen denselben die Ionisierungsspannung des Elektrons dar. Der Spannungsabfall zwischen zwei Schichten strebt mit wachsender Stromstärke einem Minimalwert zu, der im Helium 15 Volt, im Wasserstoff 13 Volt, im Stickstoff 11 Volt beträgt.

Die Schichtung ist, wie schließlich bemerkt sein mag, nicht immer eine einfache. In Gemischen von Gasen treten zwei- und mehrfache Schichtsysteme auf, die einfache Superpositionen der für die Einzelgase bestehenden Schichtfolgen sind. In Wasserstoffgas bewirken bereits Spuren von Quecksilberdampf, daß jede Schicht aus einer blauen, nach der Kathode zu gelegenen und einer dicht daneben nach der Anode zu gelegenen rötlichen Schicht besteht. Die Entfernung der beiden Komponenten wächst etwas mit abnehmendem Druck und ist größer in weiten Röhren als in engen. In ganz reinem Wasserstoffgas sind nach Pentscheff die Schichten homogen gefärbt.

7. Gesamtspannung. Die Gesamtspannung welche zwischen den Elektroden einer Entladungsröhre besteht, setzt sich aus den Einzelspannungen der verschiedenen Teile zusammen, und befolgt demnach keine einfache gesetzmäßige Beziehung zu einem der Parameter Stromstärke, Druck usw. Erniedrigt man, von einem höheren Betrag ausgehend, den Druck in einem Entladungsrohr, so sinkt zunächst die Elektrodenspannung, weil bei konstant bleibendem (normalem) Kathodenfall das Gefälle in der positiven Lichtsäule abnimmt. Nach Erreichung eines Minimums erfolgt dann bei weiterem Evakuieren wieder eine Zunahme, bald nachdem die Entladung aufgehört hat, normal zu sein, weil von diesem Moment ab der nun abnormale Kathodenfall zu steigen beginnt, und zwar so schnell, daß er die Abnahme des Gefälles im positiven Licht überwiegt. Figur 12 zeigt den allgemeinen Charakter der Kurve, welche die Entladungsspannung als Funktion des Gasdrucks gibt.

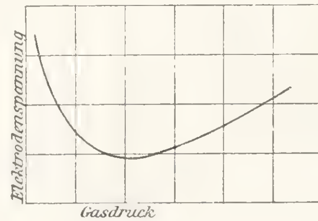


Fig. 12.

Wird bei konstantem Druck der Elektrodenabstand durch Verschieben der Anode verkleinert, so erweckt es den Anschein, als ob die positive Lichtsäule in die Anode hineinwanderte. Es verschwindet eine der Verschiebung gleiche Länge derselben. Gleichzeitig nimmt die Entladungsspannung um den entsprechenden Teil des Gefälles ab. Wenn die Anode in das negative Glimmlicht hineinrückt, so ist das positive Licht völlig unterdrückt, und die Entladungsspannung

hat ein Minimum, dessen Betrag der Summe aus Kathoden- und Anodenfall gleich ist. Wird die Anode noch weiter genähert, so beginnt ein steiler Anstieg der Entladungsspannung, wenn die Anode in den Crookesschen Dunkelraum einzurücken anfängt.

Weil das Gefälle der positiven Lichtsäule größer in engen als in weiten Röhren ist, so erfordern enge Entladungsrohre, insbesondere z. B. die zu spektralen Zwecken benutzten Kapillarröhren, hohe Spannungen. Von sehr bestimmendem Einfluß auf die Höhe der Entladungsspannung ist endlich besonders die Größe der Kathode und des sie umgebenden freien Raumes. Je größer die Kathodenfläche, desto länger behält bei Variation von Stromstärke und Druck der Kathodenfall seinen kleinsten, den normalen Wert. Bei einer sehr kleinen Kathode ist der Kathodenfall schon bei schwachem Strom der abnormale. Dasselbe ist der Fall, wenn zwar die Kathode groß ist, aber durch nahe feste Körper, z. B. die Rohrwandung, die freie Entfaltung des negativen Glimmlichts gehindert wird. Die Anodengröße ist von verschwindendem Einfluß auf die Entladung.

8. Ventilröhre. Wenn in einem weiten Kugelrohr (Fig. 13) einer großen frei-

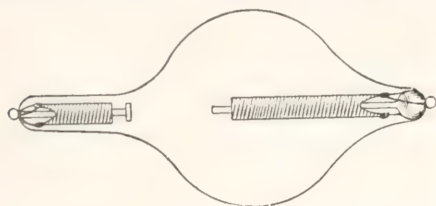


Fig. 13.

stehenden Elektrode eine sehr kleine, womöglich noch von einem engeren Glasrohr umhüllte Elektrode gegenübersteht, so kann das Rohr in der einen Richtung, für welche die große Elektrode Kathode ist, von einer stromstarken Entladung durchflossen werden, während bei gleicher Spannung im entgegengesetzten Sinn keine Entladung zustande kommen kann. Derartige Röhren finden als sogenannte Ventilröhren zur Gleichrichtung von Wechselströmen Verwendung.

Verengerungen, enge Kanäle, welche man in den Weg des Glimmstroms einschaltet, bewirken wegen der Erhöhung des Gefälles in ihnen, daß die positiven und negativen Teilchen größere Geschwindigkeiten erlangen und noch außerhalb der Verengerung etwas beibehalten. Sie wirken daher nach beiden Seiten hin wie sekundäre Kathoden und erzeugen sekundäre kathoden- und kanalstrahlenartige Lichterscheinungen. Auch hier kann man durch unsymmetrische Form der Verengerungen eine Ventilwirkung veranlassen.

9. Glühende Kathode. Der Hauptwiderstand der Glimmentladung liegt in ihrem Crookesschen Kathodendunkelraum. Das große Gefälle in ihm ist begleitet von einer schnellen Herausbeförderung der Ionen, der Dunkelraum ist das Gebiet größter Ionenverarmung. Jedes Mittel, welches diesem Raum Ionen zuführt, muß eine Herabsetzung seines Widerstands, also des Spannungsgefälles in ihm zur Folge haben, um so mehr, je ergiebiger das Mittel ist. So kann man denn in der Tat, z. B. durch eine kräftige Belichtung der Kathode ein Sinken des Kathodengefälles veranlassen. Ein weitaus wirksameres Mittel ist es noch, die Kathode zu heller Gelb- oder Weißglut zu erhitzen. Metalloxyde, insbesondere die Oxyde der Erdalkalien, d. h. der Metalle Baryum, Strontium, Calcium, haben die Eigenschaft, bei hellem Glühen ungemein viele Elektronen abzugeben. Durch Stoßionisierung erzeugen diese eine so hohe Leitfähigkeit des Gases, daß der Kathodenfall fast völlig beseitigt wird, und man bereits mit einigen wenigen Volt imstande ist, eine intensive Glimmentladung zu unterhalten, selbst bei sehr niedrigen Gasdrucken. Die schönen Kathodenstrahlerscheinungen der Glühkathoden sind von A. Wehnelt eingehend untersucht worden. Im Anschluß an den vorigen Paragraphen ist ohne weiteres verständlich, daß ein Rohr mit einer glühenden Oxydkathode in hervorragender Weise als gleichrichtendes Ventil zu wirken imstande ist.

10. Leitfähigkeit, Ionengeschwindigkeit, Massentransport bei der Glimmentladung. Eine qualitative Bestimmung der Güte der Leitfähigkeit in den verschiedenen Bezirken der Glimmentladung erlaubt die Methode des Querstroms. Zwei in einer zur Rohrachse senkrechten Richtung diametral gegenüberstehende Elektroden kann man mit einem Galvanometer verbinden, ohne daß ein Strom in diesem zustande kommt, weil die Elektroden sich auf einer Niveaufläche des Entladungsstromes befinden. Erst nach Einschaltung einer Elektrizitätsquelle, etwa eines galvanischen Elements, zeigt das Galvanometer einen Strom an, der ein Maß für die Leitfähigkeit an der betreffenden Stelle bildet. Die Ergebnisse solcher Messung sind im wesentlichen bereits genannt. Sehr geringe Leitung im Kathodendunkelraum, erhebliches Leitvermögen in den leuchtenden Bezirken des negativen und positiven Lichts. In der ungeschichteten positiven Lichtsäule nimmt die Leitung zu mit der Stromdichte der Entladung und bei Erniedrigung des Druckes, dem letzteren ungefähr umgekehrt proportional. Für geschichtete Entladung gibt Figur 14 nach H. A. Wilson ein Abbild der Leitfähigkeit, die in den hellen Teilen der Schichtung sich als größer erweist als in den dunklen.

Von einem konstanten Leitvermögen im Sinne des Ohmschen Gesetzes kann nicht die Rede sein, weil dieses Gesetz für den

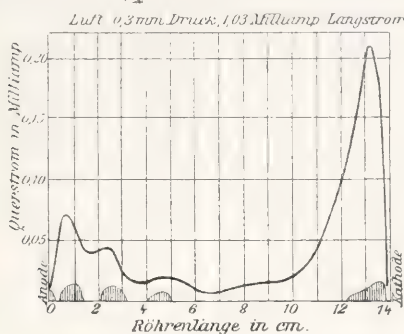


Fig. 14.

Glimmstrom keine Gültigkeit hat. Ist U die Geschwindigkeit der Ionen, $\mathfrak{N}$ deren Zahl in der Volumeinheit, e die Ladung eines Ions, so ist die Stromdichte J gegeben durch die Summe der für die beiden Ionenarten gebildeten Produkte aus diesen drei Größen:

$$J = \mathfrak{N}_+ e U_+ + \mathfrak{N}_- e U_-$$

Nur bei größeren Drucken kann man die Geschwindigkeiten U der Spannung $\mathfrak{E}$ proportional setzen, also durch das Produkt aus $\mathfrak{E}$ in Volt/cm und der Beweglichkeit u im Felde 1 Volt/cm ersetzen, und so für den Strom den der Spannung proportionalen Wert

$$J = (\mathfrak{N}_+ e u_+ + \mathfrak{N}_- e u_-)\mathfrak{E} = k\mathfrak{E}$$

erhalten, in dem k das Leitungsvermögen ist. Immerhin geben aber die relativen Messungen des Querstroms, wenn kein absolutes, so doch ein relatives Maß für die Verteilung der Ionendichtigkeit. Die wirklichen Ionengeschwindigkeiten im Glimmstrom sind nach einer direkten experimentellen Methode bisher nicht bestimmt worden. Die Größenordnung geben die oben aus der Ionisierungsspannung für die positiven Ionen und für die Elektronen berechneten Werte. Indirekte Bestimmungen der Ionengeschwindigkeiten aus der Ablenkung des Glimmstroms im Magnetfeld hat Wilson ausgeführt. Es lassen sich indessen mancherlei Einwände hiergegen erheben.

Von Interesse ist noch die Frage, ob beim Glimmstrom wie in flüssigen Elektrolyten mit der Ionenbewegung Massentransporte Hand in Hand gehen. Ausscheidungen an den Elektroden in einem durch die Faradayschen Gesetze der Elektrolyse gegebenen Betrage sind nicht festgestellt worden. Dagegen liegen Beobachtungen über materielle Bewegungen vor. Mischt man zwei Gase, z. B. Wasserstoff und Chlor und läßt einige Zeit die Glimmentladung hindurchgehen, so überwiegt bald an der einen Elektrode das Spektrum des einen, an der anderen dasjenige des anderen Gases. Kehrt man dann den Strom um, so geht die Erscheinung bald zurück und stellt sich im umgekehrten Sinn wieder her. Leitet man ferner durch ein Wasserstoff-Stickstoffgemisch in einem Rohr, das durch einen Hahn in zwei Hälften geteilt ist, einen Glimmstrom und schließt nach einiger Zeit den Hahn, so ist spektral leicht nachzuweisen, daß der Raum um die Kathode mehr Wasserstoff enthält als der Anodenraum. Endlich sind von J. Stark auch Druckdifferenzen in dem vom Glimmstrom durchflossenen Gase festgestellt und von A. Wehnelt und J. Franck genauer verfolgt worden.

11. Einfluß eines Magnetfeldes auf die Glimmentladung. Ein Magnetfeld übt auf die bewegten Ionen eine ablenkende Kraft aus. Da die Gasionen bei ihrer Bewegung durch das Gas eine relativ geringe Reibung erfahren, so nehmen sie bei der Ablenkung nicht die ganze neutrale Menge des Gases mit sich, wie es in Flüssigkeiten und festen Körpern geschieht, sondern bewegen sich durch sie hindurch. Wegen ihrer viel kleineren Masse werden die negativen Elektronen durch dasselbe Magnetfeld viel stärker abgelenkt als die positiven Ionen. Mit ihnen wird aber die ganze Strömung gleichzeitig abgelenkt, weil es ja die Elektronen sind, die als Stoßionisatoren die positive Lichtsäule und das negative Glimmlicht erzeugen. Die Lichterscheinungen sind also an die Bahn der negativen Elektronen gebunden.

Die positive Lichtsäule erfährt durch ein transversales Magnetfeld eine Durchbiegung wie ein beweglicher Leiter. Sie erfährt dabei eine Querschnittsverminderung, indem sie gegen die Glaswand des Rohrs gepreßt wird. Verbunden ist damit eine Erhöhung des Spannungsgefälles und eine Verminderung der Länge vorhandener Schichten. Um einen Magnetpol, der ein radiales Kraftfeld erzeugt, kann man dauernde Rotation der positiven Lichtsäule erhalten. Das negative Glimmlicht, durch die von der Kathode ausgehenden Elektronen erzeugt, wird wie diese im transversalen Feld abgelenkt. Im longitudinal gerichteten Magnetfeld findet spiralige Aufwickelung um die Kraftlinien statt. Länge des Kathodendunkelraums sowie Größe des Kathodengefälles werden beeinflußt. Letzteres wird durch ein transversales Feld erniedrigt, wenn die Entladung die abnormale ist. Der normale Kathodenfall ändert im Magnetfeld seine Größe nicht. Die Gesamtspannung zwischen den Elektroden eines Entladungsrohres ändert sich nach dem Gesagten im allgemeinen in einem Magnetfeld. Bei geringen Drucken erfüllt das negative Glimmlicht fast das ganze Entladungsrohr und drängt die positive Lichtsäule bis auf eine auf der

Anode sitzende Lichthaut ganz in die Anode zurück. Ein transversales Magnetfeld wirft das negative Glimmlicht zur Seite und zieht die zurückgedrängte positive Lichtsäule, meist geschichtet, gleichsam aus der Anode wieder hervor.

Literatur. **J. J. Thomson**, *Conduction of electricity through gases, 2. ed. Cambridge 1907. Deutsch von E. Marx. Leipzig 1907.* — **J. Stark**, *Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902.* — **Derselbe**, *Die Elektrizität in Gasen in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. IV, S. 454. Leipzig 1905.* — **R. Seeliger**, *Ueber die geschichtete Glimmentladung: Sammelreferat im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, Bd. 7, S. 528, 1910.*

H. Starke.

Glisson

Francis

(1597 bis 1677) hervorragender Arzt, Anatom und Physiologe; war Professor der Medizin in Cambridge, lebte aber vorwiegend in London. Glisson hat eine Reihe von anatomischen und physiologischen Studien über die Leber, über die Beziehungen der Lymphgefäße zum Verdauungskanal, über den Magen usw. gemacht, aber sein Hauptwerk war die Begründung der Irritabilitätslehre. Seine Arbeitsrichtung charakterisierte am meisten die Neigung zu philosophischer Betrachtung und Zergliederung der Natur. Der Richtung seiner Zeit entsprechend war diese philosophische Analyse zum Teil recht spekulativ-scholastisch, aber sie verrät doch einen sehr scharfsinnigen, konsequent denkenden, selbständigen Geist und eine durch Harveys Schule geübte Beobachtungsgabe. Glisson war ein wirklicher Philosoph unter den Aerzten seiner Zeit. Das kommt besonders zum Ausdruck in seinem Hauptwerk „Tractatus de natura substantiae energetica seu de vita naturae etc." (London 1672), in dem er auf der Basis einer energetischen Naturbetrachtung ein ganzes System der Naturphilosophie entwickelt, das man in gewissem Sinne als einen naiveren Vorläufer der heutigen energetischen Weltanschauung bezeichnen kann, wenn auch der Begriff der Energie bei Glisson selbstverständlich noch nicht die scharf herausgearbeitete Form haben konnte, die er in der heutigen Naturwissenschaft angenommen hat. In seinem „Tractatus de ventriculo et intestinis" (Amsterdam 1677) führt Glisson zum ersten Male den Begriff der „Irritabilität" ein, der in der späteren Entwickelung der Physiologie Gegenstand lebhaftester Streitigkeiten geworden ist. Glissons Leistungen und Anregungen für die Physiologie sind infolge des etwas scholastischen Gewandes seiner Schriften später vielfach unterschätzt worden, namentlich als sich Haller der Irritabilitätsfrage bemächtigte, der zwar noch mehr Konfusion in dieselbe brachte, aber durch seine Autorität alle früheren Vorstellungen, ohne es zu wollen, in den Hintergrund drängte.

Literatur. **G. H. Meyer**, *Glissons Irritabilitäts- und Sensibilitätslehre. Im Archiv für die gesamte Medizin von Haeser, Bd. 5. Jena 1843.* — **M. Verworn**, *Irritability. New Haven. Yale University Press, 1913.*

M. Verworn.

Glühelektrische Erscheinungen.

Allgemeines. 1. Grundtatsachen. 2. Untersuchungsmethoden. 3. Ionenbildung an glühenden Körpern. — Spezieller Teil. I. Glühelektrische Erscheinungen im hohen Vakuum. A. Emission negativer Elektrizitätsträger. 1. Allgemeines. 2. Bestimmung von e/m. 3. Die Träger sind Elektronen. 4. Der Sättigungsstrom als Funktion der Temperatur. 5. Theorie von Richardson. 6. Experimentelle Prüfung. 7. Bestimmung der Konstanten. 8. Andere Ableitungen der Richardsonschen Formel. 9. Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung der ausgestrahlten Elektronen. 10. Energieverlust der glühenden Kathode. 11. Bedenken gegen die Richardsonsche Theorie. B. Emission positiver Elektrizitätsträger. 1. Allgemeines. 2. Bestimmung von e/m. 3. Die Träger sind Atomionen. 4. Der Sättigungsstrom als Temperaturfunktion. 5. Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung. 6. Analogie im Verhalten der positiven und negativen Emission. II. Glühelektrische Erscheinungen bei höherem Gasdruck bis zum normalen. — Anwendungen. — Ueberblick über ältere Arbeiten.

Allgemeines.

1. Grundtatsachen. Ein von Luft oder anderen Gasen umgebener isolierter Leiter von gewöhnlicher Temperatur behält eine ihm mitgeteilte elektrische Ladung dauernd bei, wenn wir von einem geringen, der Dichte des Gases nahe proportionalen Verluste absehen, der durch eine schwache Leitfähigkeit aller Gase infolge von radioaktiven Einwirkungen bedingt ist. Bei Erhöhung der Temperatur des Leiters beobachtet man in der Nähe der Grenze, bei der er anfängt sichtbares Licht auszustrahlen, ein Abfließen der Ladung von seiner Oberfläche in den umgebenden Raum sowohl bei normaler wie bei beliebig verminderter Dichtigkeit des ihn berührenden Gases. Schließt man den erhitzten Leiter an ein konstantes Potentialniveau an und bringt in seine Nähe eine zur Erde abgeleitete Elektrode, so fließt zwischen dieser und ihm ein elektrischer Strom. Ein in einem Gase von beliebiger Dichtigkeit glühender Körper erteilt demnach seiner Umgebung eine elektrische Leitfähigkeit. Die Gesamtheit der Erscheinungen, die auf dieser Eigenschaft erhitzter Körper beruhen, faßt man als glühelektrische zusammen.

Im Gegensatz zu der durch Röntgenstrahlen und die Strahlen radioaktiver Stoffe hervorgerufenen Leitfähigkeit in Gasen ist die durch einen glühenden Körper erregte im allgemeinen von der Richtung des elektrischen Feldes abhängig. Unter im übrigen gleichen Versuchsbedingungen ist der glühelektrische Strom von verschiedener Stärke, je nachdem der glühende Körper die Anode oder die Kathode bildet; diese Eigentümlichkeit bezeichnet man als „Unipolarität".

2. Untersuchungsmethoden. Als Versuchskörper, die leicht in den Glühzustand zu versetzen sind, benutzt man am einfachsten Metalle, aber auch nichtmetallische Körper, wie Kohle, feuerbeständige Metalloxyde, Salze sind zur Hervorrufung glühelektrischer Erscheinungen geeignet. Die Erhitzung kann in einem Ofen oder einer Flamme erfolgen, aus der man den Körper in glühendem Zustande zur Untersuchung seines elektrischen Verhaltens herausnimmt; diese Methode ist wegen des schnellen Abfalls der Temperatur nur zu qualitativen Versuchen brauchbar. Zu quantitativen Bestimmungen schon eher geeignet sind die Glühstifte für die sogenannte Brandmalerei, nämlich Hohlkörper aus Platin, in deren Innerm ein Gemisch von Luft und Benzindampf verbrannt wird, oder auch Röhren aus Metall und anderem Material, die von außen erhitzt werden und in die man eine isolierte Elektrode einführt; der glühelektrische Strom fließt zwischen dieser und der heißen Röhrenwand.

Am zweckmäßigsten benutzt man Kohlenfäden oder Metalldrähte und -streifen, sowohl frei wie mit den zu untersuchenden Substanzen überzogen, die man durch einen elektrischen Strom zum Glühen bringt. Man hat dabei den großen Vorteil, die erhitzten Körper leicht in Gasatmosphären beliebiger Natur und Dichtigkeit einführen

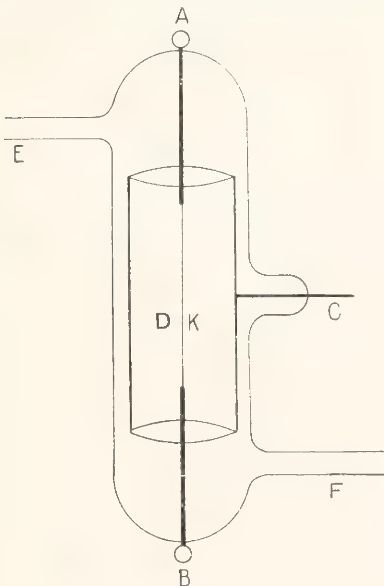


Fig. 1a.

zu können. Zwei einfache Formen geeigneter Apparate zeigen die nebenstehenden Figuren. Durch die in einen Glasrezipienten eingeschmolzenen Platindrähte AB wird der Heizstrom dem Drahte oder Kohlenfaden K zugeführt. D ist die gegenüberstehende Elektrode, die in dem einen Falle plattenförmig ist, in dem anderen den Glühdraht zylindrisch umgibt, sie kann durch C mit einem Galvanometer verbunden werden, durch das der von dem geerdeten oder auf konstantem Potentiale gehaltenen Drahte

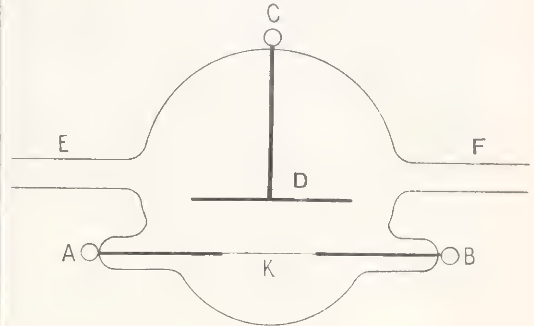


Fig. 1b.

K eingeleitete glühelektrische Strom zur Erde fließt. E und F sind Röhren zum Zuleiten von Gasen oder zum Anschluß an eine Luftpumpe.

Zu beachten ist, daß durch den Heizstrom selbst schon Oberflächenladungen des glühenden Körpers eingeführt werden, deren Einfluß auf den glühelektrischen Strom in Betracht gezogen werden muß.

Die Messung der Temperatur des glühenden Körpers kann durch ein mit ihm in Berührung befindliches geeichtes Thermoelement erfolgen, dessen zweite Lötstelle auf konstanter Temperatur gehalten wird. Zu demselben Ziele führt die Messung des elektrischen Widerstandes des Heizdrahtes sowie die Beobachtung seines Glühzustandes mit einem geeigneten optischen Pyrometer.

3. Ionenbildung an glühenden Körpern. Elektrische Ströme in Gasen und im sogenannten Vakuum können nur bei Gegenwart freier Elektronen oder Ionen, die die Träger der elektrischen Ladungen sind, zustande kommen. Demnach wirkt ein glühender Körper ionenbildend.

Die im allgemeinen bestehende Unipolarität des glühelektrischen Stromes zeigt, daß nicht beide Ionenarten im gleichen Maße an dem glühenden Körper erzeugt werden. Ueberwiegt die Anzahl der positiven, so ist bei angelegter elektromotorischer Kraft die Stromstärke am größten, wenn die Anode glüht, umgekehrt ist bei glühender Kathode der Strom stärker, sobald negative Ionen (oder auch Elektronen) im Ueberschuß auftreten. Die in jedem Falle entstehende komplementäre elektrische Ladung verbleibt in der glühenden Elektrode; ist daher

keine elektromotorische Kraft angelegt, so nimmt im ersten Falle der glühende Körper von selbst ein negatives, im zweiten ein positives Potential gegen die geerdete Elektrode D an.

Nicht nur an der Oberfläche des heißen Körpers, sondern auch — wenngleich in weit schwächerem Maße — im freien Gasraume in seiner Nähe kann eine Ionisierung des Gases eintreten, wobei als Ursachen Temperaturerhöhung und vielleicht Durchstrahlung in Betracht kommen. Wie bei jeder Art von Gasentladung, so ist auch bei der glühelektrischen Stoßionisation möglich, d. h. die Neubildung von Ionen beim Zusammenstoße bewegter Ionen oder Elektronen mit neutralen Gasmolekülen. Sie ist an eine gewisse Minimalgrenze des Potentialgefälles wie des Gasdruckes gebunden, man kann sie ausschließen, indem man mit kleinen Gasdrucken oder geringen Feldstärken arbeitet.

In den allergröbsten Umrissen läßt sich die Ionenbildung an erhitzten Körpern in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in folgender Weise kennzeichnen. In Luft normaler Dichte zeigen sich schwache Spuren einer positiven Ionisierung schon bei Temperaturen unter Rotglut, besonders deutlich an erhitzten Salzen. Noch bei Rot- bis Gelbglut gibt ein Metalldraht im wesentlichen positive Ionen ab, ladet sich also von selbst negativ auf, der glühelektrische Strom hat nur dann einen meßbaren Wert, wenn der Draht die Anode bildet. Bei Steigerung der Temperatur beginnt er auch negative Elektrizität abzugeben, es läßt sich eine Temperatur finden, für die der Strom in beiden Richtungen von gleicher Intensität ist. Ueberschreitet man diese Grenze, so überwiegt die Emission negativer Elektrizität, der Strom ist stärker, wenn der glühende Draht die Kathode bildet. Andere Materialien als Metalle verhalten sich im großen und ganzen ähnlich, im allgemeinen ist bei tieferen Temperaturen die Emission der positiven Ionen, bei höheren die der negativen bevorzugt. Auch in verdünnter Luft bis zu Drucken von einigen Tausendstel Millimetern bleibt dieses Verhalten im ganzen bestehen. Dagegen übt die Natur des umgebenden Gases einen wesentlichen Einfluß aus, so begünstigt Wasserstoff in hervorragender Weise die Abgabe negativer Ladungen. Von A. Wehnelt ist die Eigenschaft gewisser Metalloxyde, speziell der Metalle der alkalischen Erden entdeckt worden, in ganz besonderem Maße negative Elektrizitätsträger auszustrahlen.

Beide Arten von Ionisierung zeigen sich an glühenden Metallen wie an Kohlenfäden von der Dauer der Erhitzung abhängig. Die positive nimmt dabei andauernd ab, besonders bei niedrigem Drucke des umgebenden Gases, die negative ist weit beständiger, sie nähert sich im allgemeinen einem einigermaßen konstanten Grenzwerte, der aber bei den höchsten erreichbaren Verdünnungen sehr tief herabsinken kann.

Spezieller Teil.

I. Glühelektrische Erscheinungen im hohen Vakuum.

A. Emission negativer Elektronen.

1. Allgemeines. Im einzelnen sind die glühelektrischen Vorgänge sehr zusammengesetzt. Es ist daher erforderlich, daß wir das Gebiet, um den Versuch einer einheitlichen Darstellung zu machen, in zweckmäßiger Weise einteilen.

Wir betrachten zunächst die Erscheinungen in Gasen, die so stark verdünnt sind, daß die mittlere freie Weglänge eines Ions von gleicher Größenordnung ist mit dem Abstande von der Oberfläche des glühenden Körpers aus bis zu der gegenüberstehenden Elektrode. In diesem Falle dürfen wir den Einfluß der Stoßionisation auch bei höheren Potentialdifferenzen sowie den der Adsorption von Ionen an Gasmolekülen vernachlässigen. Wir beginnen mit der Betrachtung der Emission negativer Elektrizitätsträger.

Von J. J. Thomson ist der Nachweis geführt, daß von einem glühenden Kohlefaden im Vakuum freie Elektronen ausgestrahlt werden. Die Träger der negativen Ladungen sind also in diesem Falle nicht Ionen im eigentlichen Sinne, d. h. nicht Atome oder Atomkomplexe, die etwa aus dem Materiale des Glühkörpers oder der Gasreste des Vakuums stammen.

2. Bestimmung von e/m. Die Methode, mittels der jener Nachweis gelingt, ist derjenigen nachgebildet, die man bei den durch ultraviolettes Licht ausgelösten lichtelektrischen Elektronen anwendet.

Ein kleiner Kohlenfaden K (Figur 2) glüht im Vakuum in einer entsprechenden Oeffnung inmitten einer Metallplatte A, der eine zweite parallele B aus gleichem Material gegenübersteht. Zwischen den beiden so erhaltenen Kondensatorplatten ist ein elektrisches Feld hergestellt. Der Glühfaden liegt auf der negativen Seite und ist mit der zugehörigen Metallplatte leitend verbunden, daher mit ihr auf gleichem Potentiale. Die Feldstärke ist so groß, daß die durch den Heizstrom

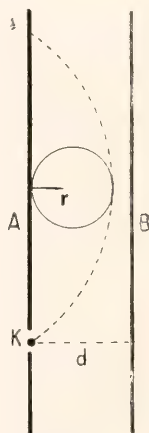


Fig. 2.

auf K hervorgebrachte elektrische Ladung gegen die durch das Feld influenzierte vernachlässigt werden kann. Ein magnetisches Feld ist so gerichtet, daß seine Kraftlinien zu denen des elektrischen senkrecht verlaufen. Unter der Annahme, daß die von dem Kohlenfaden ausgehenden elektrisierten Teilchen eine so kleine Anfangsgeschwindigkeit haben, daß diese gegen die durch das elektrische Feld bewirkte Beschleunigung unberücksichtigt bleiben darf, läßt sich zeigen, daß sie unter der gleichzeitigen Einwirkung der elektrischen und magnetischen Kräfte Zykloidenbögen beschreiben. Der Radius des Kreises, bei dessen Abrollen die Zykloide durch einen festen Punkt der Peripherie beschrieben wird, ist durch die Beziehung

$$r = \frac{Xm}{eH}$$

bestimmt, wenn X die elektrische, H die magnetische Feldstärke bedeutet, m ist die Masse, e die elektrische Ladung des Teilchens.

Die Beziehung folgt aus den für das Teilchen gültigen Bewegungsgleichungen. Der Kohlenfaden liege im Nullpunkte eines Koordinatensystems, die yz-Ebene falle mit der Metallplatte zusammen, in deren Mitte der Faden glüht. Die x-Achse verläuft dann senkrecht dazu, d. h. in der Richtung des elektrischen Feldes, das magnetische Feld sei parallel der z-Achse. Dann ist in den angegebenen Bezeichnungen:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = Xe - He\frac{dy}{dt}$$

$$m\frac{d^2y}{dx^2} = He\frac{dx}{dt}$$

Hieraus folgt, wenn für $t = 0$ sowohl $\frac{dx}{dt}$ wie $\frac{dy}{dt} = 0$ sein sollen, für die Koordinaten des beweglichen Teilchens zur Zeit t:

$$y = \frac{Xm}{eH^2}\left(\frac{e}{m}Ht - \sin\left(\frac{e}{m}Ht\right)\right)$$

$$x = \frac{Xm}{eH^2}\left(1 - \cos\left(\frac{e}{m}Ht\right)\right)$$

Diese Gleichungen stellen eine Zykloide der angegebenen Art dar.

Der Scheitel der Zykloide hat demnach von der den Kohlenfaden umgebenden Metallplatte A den Abstand $\frac{2Xm}{eH^2}$; über diese Entfernung hinaus kann kein geladenes Teilchen auf seiner Bahn gelangen. Sei zunächst weder ein elektrisches, noch ein magnetisches Feld vorhanden, so wird ein negativ elektrisches Teilchen, das von dem Kohlenfaden ausgeht, im allgemeinen die gegenüberstehende Platte erreichen. Bei Erregung des elektrischen Feldes wird es um so mehr gegen diese hingezogen, da ja die Richtung des Feldes der Art ist, daß das negative Teilchen eine Beschleunigung von dem Kohlenfaden fort erfährt. Tritt nun das magnetische Feld hinzu, so krümmt sich die Bahn zu einem Zykloidenbogen. So lange die Auffangeplatte nicht weiter als $\frac{2Xm}{eH^2}$ vom Kohlenfaden entfernt ist, wird das magnetische Feld keinen Einfluß auf die Aufladungszeit haben, da trotz der Krümmung der Bahn jedes Teilchen die Auffangeplatte erreicht. Wird aber dieser Abstand überschritten, so müßte, wenn die Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen genau Null wäre, die Elektrizitätsübertragung aufhören, in Wirklichkeit wird sie sehr verlangsamt. Durch Veränderung der Intensität entweder des magnetischen oder des elektrischen Feldes kann man bei unverändertem Plattenabstand d diese Bedingung herstellen und aus der Gleichung $d = \frac{2Xm}{eH^2}$, in der alle Größen außer dem Verhältnis $\frac{e}{m}$ durch Messung bekannt sind, das letztere berechnen. J. J. Thomson fand nach dieser Methode für die Träger der negativen glühelektrischen Ladungen im Mittel $\frac{e}{m} = 8{,}7.10^6$ in elektromagnetischem Maße (spätere Messungen mit verbesserten Hilfsmitteln haben etwa $1{,}5.10^7$ ergeben). Für das Wasserstoffion bei der Elektrolyse des Wassers ist das Verhältnis rund 10^4. Setzt man die elektrische Ladung eines glühelektrischen Trägers der des Wasserstoffions gleich, so erhält man für seine Masse etwa den 1500sten Teil der des letzteren.

3. Die Träger sind Elektronen. Der Versuch zeigt also, daß die von einem glühenden Kohlenfaden abgeschleuderten negativen Ladungen nicht an Atomionen gebunden sein können, es sind vielmehr freie negative Elektronen, wie im Falle der gewöhnlichen und der lichtelektrischen Kathodenstrahlen. Dasselbe Verhalten ist bei anderen glühenden Materialien, wie Metallen und Metalloxyden nachweisbar.

4. Der Sättigungsstrom als Temperaturfunktion. Da nun erfahrungsmäßig die Menge der von einem glühenden Körper abgegebenen negativen Elektrizität mit steigender Temperatur zunimmt, so muß das gleiche von der in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit ausgestrahlten Zahl von Elektronen gelten. Es erhebt sich daher die Frage, welche Funktion der Temperatur diese Anzahl ist.

Experimentell bietet die Beantwortung der Frage keine grundsätzlichen Schwierig-

keiten. Der Draht in Figur 1a wird durch einige Akkumulatoren zum Glühen gebracht, zugleich wird an ihn ein negatives Potential mit Hilfe einer zweiten Batterie angelegt. Der positive Pol der letzteren steht durch ein Galvanometer mit der Zylinderelektrode in Verbindung, die den glühenden Draht umschließt. Das in dem aus Glühdraht und Zylinderelektrode gebildeten Kondensator bestehende elektrische Feld verhindert den Uebergang der am Glühdraht gebildeten positiven Ionen, der am Galvanometer gemessene Strom wird daher allein durch die negativen Elektronen vermittelt, die der Draht ausstrahlt. Bei genügender Feldstärke ist die auf dem letzteren infolge des Heizstroms bestehende freie Spannung wiederum zu vernachlässigen. Hält man nun die Temperatur konstant, vermehrt aber die Intensität des elektrischen Feldes, so nähert sich (hohes Vakuum im Apparat vorausgesetzt) die am Galvanometer abgelesene Stromstärke einem gewissen Grenzwerte. Es tritt sogenannter Sättigungsstrom ein, d. h. alle von dem glühenden Drahte in der Zeiteinheit ausgesandten Elektronen treffen die Zylinderelektrode. Die Stromstärke i ist in diesem Falle deren Gesamtanzahl n proportional. Da nun die Ladung e eines Elektrons bekannt ist, so läßt sich aus der gemessenen Stromstärke i = ne die Anzahl der in der Sekunde erzeugten berechnen, aus der bekannten Größe der Oberfläche des glühenden Drahtes findet man sodann die auf die Flächeneinheit entfallende Menge.

Messungen dieser Art ergeben zu jeder am Glühkörper durch Veränderung des Heizstromes herstellbaren Temperatur die Größe der zugehörigen Elektronenstrahlung, sie lassen sich nach der angegebenen Methode mit geringen Abänderungen für verschiedene glühende Materialien durchführen. Voraussetzung für die Brauchbarkeit des so gesammelten Beobachtungsmaterials zur Beurteilung des gesuchten Zusammenhangs ist, daß die Elektronenstrahlung in jedem Falle als eine reine Temperaturfunktion betrachtet werden darf; man muß bei Herstellung derselben Temperatur an demselben Glühdraht immer wieder denselben Sättigungsstrom erhalten. Nach O. W. Richardson ist dies für Platin und andere Materialien tatsächlich der Fall, wenn das Vakuum, in dem die Elektronenstrahlung vor sich geht, über atmosphärischer Luft hergestellt ist, speziell muß die Anwesenheit von Wasserstoff ausgeschlossen sein und ein stationärer Zustand abgewartet werden.

Wenngleich die Möglichkeit, zu einem solchen Zustande zu gelangen, in dem die Elektronenstrahlung bei konstant gehaltener Temperatur sich nicht mehr ändert, wohl mit Recht angezweifelt wird, wollen wir vor der Hand die Erreichbarkeit dieser Bedingung annehmen, da auf dieser Grundlage die theoretischen Untersuchungen und experimentellen Arbeiten beruhen, die wir O. W. Richardson und seinen Schülern verdanken.

Durch diese sind unsere Kenntnisse von den glühelektrischen Erscheinungen in den letzten Jahren in hervorragender Weise gefördert worden.

5. Theorie von Richardson. Richardson ging von der Annahme aus, daß die im Vakuum von einem erhitzten Leiter ausgestrahlten Elektronen aus dem letzteren selbst stammen, die noch vorhandenen Gasreste und deren Einwirkung auf die Oberfläche des Körpers spielen nur insofern eine Rolle, als sie den Austritt der Elektronen beeinflussen können. Auf Grund der von E. Riecke und P. Drude ausgearbeiteten Theorie der metallischen Leitung wird angenommen, daß in allen metallisch leitenden Körpern freie Elektronen vorhanden sind, die sich in ungeordneter Bewegung wie die Moleküle eines Gases befinden. Ihre Anzahl im Kubikzentimeter ist für jede Substanz eine bestimmte, unabhängig von der Temperatur, ihre kinetische Energie ist dieselbe wie die der Moleküle eines Gases von der Temperatur des Metalles. Die der Summe der Elektronenladungen komplementäre Menge positiver Elektrizität ist an die Metallatome gebunden zu denken, letztere werden im Vergleich zu den Elektronen als nahezu unbeweglich gedacht. An Stelle der elastischen Kräfte, die man in der kinetischen Theorie der Gase zwischen den Gasmolekülen wirksam annimmt, treten zwischen den Elektronen die elektrostatischen Abstoßungskräfte, die bei sehr kleinen Abständen beliebig große Beträge annehmen. An dem Verlassen der Oberfläche des Leiters werden die Elektronen im allgemeinen dadurch gehindert, daß ein gewisser Grenzwert an kinetischer Energie dazu gehört, um ihnen das Durchdringen der Grenzschicht zu ermöglichen; zum Teil, aber nicht ausschließlich, ist dieser Oberflächenwiderstand auf die Anziehung der elektrischen Bilder zurückzuführen, die den Influenzladungen der Elektronen entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron die zur Ueberwindung des Uebergangswiderstandes hinreichende kinetische Energie besitzt, nimmt nach dieser Vorstellung mit sinkender Temperatur ab. Man wird also in Uebereinstimmung mit der Erfahrung erst oberhalb eines gewissen Temperaturniveaus eine merkliche Elektronenausstrahlung erwarten dürfen.

Zu der Aufstellung eines quantitativen Zusammenhangs mit der Temperatur kann

man nach Richardson durch folgende Ueberlegung gelangen.

Es sei n die Anzahl der Gasmoleküle im Kubikzentimeter, so ist die Zahl derjenigen von ihnen, deren Geschwindigkeitskomponenten nach drei aufeinander senkrechter Achsen zwischen u und u + du, v und v + dv, w und w + dw liegen, nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetze durch den Ausdruck

$$n' = n\left(\frac{m}{2\pi R_1 T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2R_1 T}(u^2+v^2+w^2)} du.dv.dw$$

gegeben. Hierin bedeutet m die Masse eines Gasmoleküles, T die absolute Temperatur, R_1 ist die „Gaskonstante für ein einzelnes Gasmolekül", d. h. der Quotient der auf das Grammolekül bezogenen allgemeinen Gaskonstante ($R = 8{,}31.10^7$ Erg/Grad) und der Anzahl der im Grammolekül enthaltenen Moleküle. Hiernach ist $R_1 = 1{,}346.10^{-16}$ Erg/Grad.

(Es ist demnach R_1 dieselbe Konstante, die in der Planckschen Gleichung für die Energie eines Lichtstrahles von der Wellenlänge λ, der von der Oberfläche eines auf die Temperatur T erhitzten schwarzen Körpers ausgesendet wird:

$$E\lambda = \frac{c^2h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}$$

mit k bezeichnet ist. c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit, $h = 6{,}548.10^{-27}$ Erg.sec. ist der Betrag des ausgestrahlten Energiequantums für die Frequenz 1.)

Wir wenden nun nach Richardson das Maxwellsche Verteilungsgesetz auch auf die freien Elektronen innerhalb eines erhitzten Leiters an. Würden wir den für n' angegebenen Ausdruck für alle denkbaren Werte der Geschwindigkeitskomponenten u, v, w berechnen und die gefundenen Werte addieren, d. h. würden wir nach u, v, w zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ integrieren, so kämen wir offenbar (wie auch aus der bekannten Gleichung $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ leicht bestätigt werden kann) auf die Anzahl n der Elektronen in der Volumeinheit zurück. Um nun denjenigen Bruchteil von n zu bestimmen, der in der Sekunde mit einer ausreichenden Geschwindigkeit von innen her die Oberfläche des Leiters trifft, so daß jedes dazu gehörige Elektron imstande ist, den Uebergangswiderstand zu brechen, denken wir uns das Achsenkreuz zunächst so gelegt, daß die zu der Richtung von u parallele Achse zur Oberfläche senkrecht steht. Für die Geschwindigkeitskomponenten der in Betracht kommenden Elektronen nach der v- und w-Achse gibt es dann überhaupt keine endlichen Grenzen. Für die zur Oberfläche senkrechte muß ein bestimmter positiver Betrag u' überschritten werden. Nun werden die mit einer Geschwindigkeit u senkrecht zur Oberfläche aus dem Innern gegen die Flächeneinheit stoßenden Elektronen aus der Tiefe u, d. h. aus einem Raume von u Kubikzentimeter Inhalt herstammen. Wir erhalten somit nach Multiplikation des obigen Ausdrucks mit u und Integration in den angegebenen Grenzen für die Gesamtzahl der aus der Flächeneinheit in einer Sekunde ausstrahlenden Elektronen den Ausdruck:

$$N = \int_{u'}^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u.n.\left(\frac{m}{2\pi R_1 T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2R_1 T}(u^2+v^2+w^2)} du\,dv\,dw$$

Zweckmäßig führt man an Stelle der kritischen Geschwindigkeit u' den erforderlichen Minimalbetrag an kinetischer Energie ein, den das Elektron enthalten muß, um die Oberfläche zu durchdringen. Sei dieser φ, so ist $\varphi = \frac{1}{2} m u_1^2$ oder $u' = \sqrt{\frac{2\varphi}{m}}$. Nach Einsetzung dieses Wertes und Ausführung der Integrationen ergibt sich

$$N = n\sqrt{\frac{R_1 T}{2m\pi}}\, e^{-\frac{\varphi}{R_1 T}}$$

Aus der so berechneten Zahl der in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit ausgestrahlten Elektronen findet man leicht den Sättigungswert des glühelektrischen Stromes, indem man N mit der Ladung eines Elektrons, dem sogenannten elektrischen Elementarquantum ($e = 4{,}7.10^{-10}$ Elektrostatische Einheiten) multipliziert, als

$$i = eN = en.\sqrt{\frac{R_1 T}{2m\pi}}\, e^{-\frac{\varphi}{R_1 T}}$$

Sowohl φ, die von einem Elektron beim Durchdringen der Grenzfläche des Glühkörpers zu leistende Arbeit, wie n, die Anzahl der im Kubikzentimeter seiner Masse enthaltenen freien Elektronen könnten im allgemeinen noch von der Temperatur abhängen. Nehmen wir vor der Hand an, daß dieses nicht der Fall sei, so läßt sich der Zusammenhang des Sättigungsstromes mit der Temperatur des elektronenausstrahlenden Körpers durch eine Gleichung von der Form:

$$i = AT^{1/2} e^{-\frac{b}{T}}$$

darstellen, in der A und b Konstanten bedeuten.

6. Experimentelle Prüfung. Um zu prüfen, wie weit die Beobachtungen durch diese Formel wiedergegeben werden, schreibt man sie zweckmäßig in der Gestalt:

$$\log i = \log A + {}^1\!/_2 \log T - \frac{b}{T} \text{ oder}$$

$$\log i - {}^1\!/_2 \log T = \log A - \frac{b}{T}$$

Da aus den direkten Messungen sowohl

$\log i - \frac{1}{2} \log T$ wie auch $\frac{1}{T}$ bestimmt werden kann, so betrachte man diese Werte als die rechtwinkligen Koordinaten x und y eines Punktes, dann ist $y = a - b\,x$, wenn $a = \log A$ gesetzt wird. Man erkennt, daß die durch x und y bestimmten Punkte einer Geraden angehören müssen, wenn die Richardsonsche Formel zutrifft.

Die von verschiedenen Seiten an Glühkörpern aus Platin, Kohle, Tantal, den Fäden von Nernstlampen, den Oxyden der Metalle der alkalischen und seltenen Erden ausgeführten Messungen haben durchweg eine vorzügliche Bestätigung der Formel ergeben, wenn nicht die Dauer des Glühens sehr lange ausgedehnt und der Gasdruck bis zur tiefsten erreichbaren Grenze vermindert wurde. Auch an metallischem Natrium soll nach Richardson eine glühelektrische Emission von Elektronen stattfinden, die demselben Gesetze gehorcht. Indessen werden hier die Bedingungen durch die Gegenwart von Natriumdampf verwickelt, der nach J. J. Thomson selbst solche Elektronen abgibt.

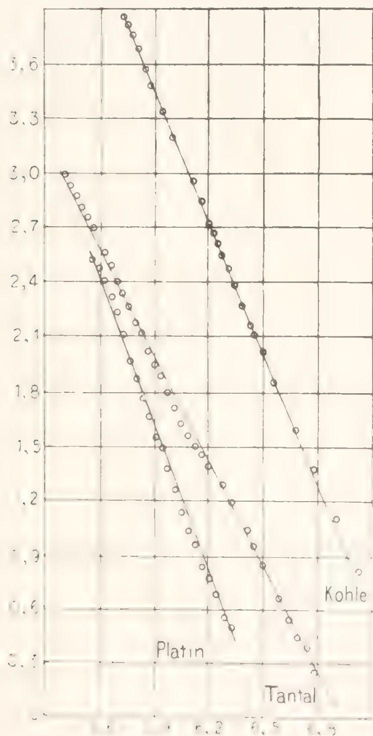


Fig. 3a.

Wir geben einige graphische Darstellungen wieder, die den Abhandlungen von F. Deininger und F. Jentsch entnommen sind. Man erkennt, wie nahe die durch Punkte bezeichneten, aus den Beobachtungen berechneten Werte von x und y sich in eine Gerade einordnen. Die Abszissen $\left(x = \frac{1}{T}\right)$ sind, um bequem darstellbar zu werden, mit 10^4 bezw. 10^5 multipliziert. Das Temperaturintervall liegt etwa zwischen 1000 bis 1700 absolut (s. Fig. 3a und 3b).

7. Bestimmung der Konstanten. Indem man auf diese Weise die Konstanten A und b der Richardsonschen Formel für jedes

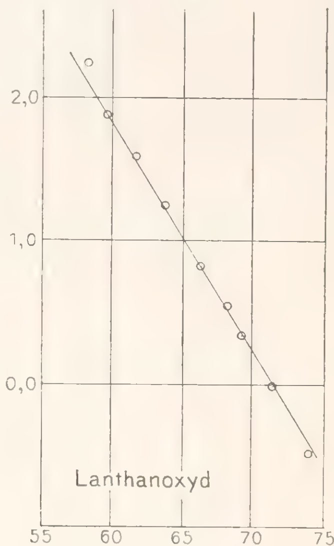


Fig. 3b.

untersuchte Material aus den Beobachtungen bestimmt, kann man nun durch Zurückgehen auf die Bedeutung dieser Größen im Sinne der entwickelten Theorie nämlich

$$A = en \sqrt{\frac{R_1}{2m\pi}}$$

$$b = \frac{\varphi}{R_1}$$

sowohl n, die Anzahl freier Elektronen in der Volumeneinheit des untersuchten Materials, wie φ, den Betrag der Austrittsarbeit berechnen. Die Zahlenwerte von e und R_1 sind schon angegeben, für die Masse eines Elektrons ist $0{,}909 \cdot 10^{-27}$ g zu setzen.

Der Betrag von φ kann unmittelbar in Erg ausgedrückt werden. Statt dessen läßt sich auch eine verzögernde Potentialdifferenz Δ an der Oberfläche wirksam denken, die das Elektron durchlaufen muß und gegen die es eine Arbeit von dem Betrage φ leistet. Diese letztere Angabe hat einen unmittel-

baren Sinn, wenn man annehmen darf, daß die gesamte Austrittsarbeit des Elektrons elektrischer Natur ist. Als Beispiel mögen die Ergebnisse der Arbeit von F. Deininger dienen:

	Platin	Kohle	Tantal	CaO
n	$5{,}1 . 10^{21}$	$7{,}8 . 10^{21}$	$4{,}5 . 10^{17}$	$1{,}8 . 10^{22}$
φ (Erg)	$10{,}3 . 10^{-12}$	$9{,}2 . 10^{-12}$	$7{,}5 . 10^{-12}$	$7{,}3 . 10^{-12}$
Δ(Volt)	5,1	4,6	3,7	3,6

Schon die gute Darstellbarkeit der Beobachtungen durch die (logarithmierte) Formel von Richardson zeigt, daß n und φ nicht in erheblichem Maße von der Temperatur abhängig sein können. Eigentümlicherweise scheint φ auch gegenüber dem Materiale nahezu konstant zu sein, wie aus obiger Tabelle hervorgeht und auch von anderen Seiten bestätigt wird.

Beachtet man, daß n (oder was dasselbe bedeutet, A) für Calciumoxyd $4 . 10^4$ mal so groß wie beispielsweise für Tantal ist, so erkennt man den großen Einfluß, den Verunreinigungen metallischer Glühkörper mit Metalloxyden auf die Elektronenemission ausüben müssen.

Aus der Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung wird man schließen müssen, daß die Funktionsform im wesentlichen richtig gefunden ist, in der der glühelektrische Sättigungsstrom von der absoluten Temperatur des Glühkörpers innerhalb weiter Grenzen abhängt.

8. Andere Ableitungen der Richardsonschen Formel. Wir werden dadurch zu der Frage geführt, ob diese experimentelle Bestätigung der Richardsonschen Formel zugleich als Bestätigung der Voraussetzungen gelten kann, auf denen ihre Ableitung beruht, d. h. ob sie als Beleg für die Existenz freier Elektronen in einem metallischen Leiter, deren Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Gesetze verteilt sind, herangezogen werden darf. Die Frage muß, wie schon Richardson selbst erkannte, verneint werden, da es möglich ist, die Richardsonsche Gleichung auch ohne Bezugnahme auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen innerhalb des glühenden Körpers zu gewinnen.

So berechnet J. J. Thomson das Verhältnis der in der Volumeneinheit innerhalb und außerhalb des Glühkörpers vorhandenen Zahl von Elektronen für den Gleichgewichtszustand. Dieser ist dann erreicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Elektronen den Körper verlassen, wie dorthin zurückkehren. Vorausgesetzt wird nur die Gültigkeit der Zustandsgleichung der Gase: $pv = R . T$ für die Elektronen und die Existenz einer Austrittsarbeit φ beim Durchgang durch die Grenzfläche. Aus der Bedingung, daß im Gleichgewichtszustande die Zahl der zu der Oberflächeneinheit zurückkehrenden wie die der abgeschleuderten Elektronen gleich dem Produkt aus der mittleren Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche und der in der Volumeneinheit des Außenraumes enthaltenen Anzahl ist, leitet J. J. Thomson eine Formel für den Sättigungsstrom ab, die völlig, auch in der Bedeutung der Konstanten, mit der Richardsonschen übereinstimmt.

H. A. Wilson vergleicht die Elektronen- und Ionenemission von glühenden Körpern mit der an der Oberfläche von Flüssigkeiten vor sich gehenden Verdampfung, wobei es gleichgültig bleibt, ob die Elektrizitätsträger aus dem Innern des Körpers kommen oder erst an seiner Oberfläche gebildet werden. Nimmt man an, daß die zur Befreiung eines Elektrons erforderliche Arbeit eine lineare Funktion der Temperatur, d. h. $\varphi = \varphi_0 + \alpha T$ sei, so erhält man durch rein thermodynamische Betrachtungen die Beziehung:

$$i = A T^{1/2(1+\alpha)} e^{-\frac{\varphi_0}{R_1 T}}$$

also eine allgemeinere Gleichung, die die von Richardson (für $\alpha = 0$) mit umfaßt. In dem Temperaturbereiche, für das die Beobachtungen keine Abweichungen gegen die letztere erkennen lassen, müßte daher α zu klein sein, um mit den benutzten Hilfsmitteln bestimmbar zu sein.

Man kann schließlich noch weiter gehen, indem man annimmt, daß die Elektronenemission nur an irgendwelche Veränderungen gebunden ist, die an der Oberfläche des Glühkörpers vor sich gehen und die von der Temperatur abhängen; man denke dabei etwa an chemische Reaktionen der erhitzten Substanz mit den Gasresten des Vakuums. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit, wie es im allgemeinen für solche Vorgänge zutrifft, auch in diesem Falle durch eine Gleichung von der Form $v = f(T) e^{-\frac{b}{T}}$ bestimmt ist, in der f(T) im betrachteten Intervalle langsamer variiert als $e^{-\frac{b}{T}}$, so bedarf man nur der Annahme, daß die Elektronenemission der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sei, um auf eine Beziehung zwischen Temperatur und Sättigungsstrom zu kommen, die mit der Richardsonschen Gleichung verträglich ist.

Wenn somit auch der von Richardson zwischen der Temperatur und dem glühelektrischen Sättigungsstrom gefundene Zusammenhang aus der Annahme hergeleitet werden kann, daß die Elektronenstrahlung glühender Körper aus dem Vorrat freier Elektronen stammt, die sie nach der Theorie von Riecke und Drude als metallische Leiter enthalten, so darf man die Uebereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie nicht umgekehrt als einen Beweis eben dieser auffassen.

9. **Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung der ausgestrahlten Elektronen.** Dieselben gaskinetischen Vorstellungen, die der ersten Ableitung der Richardsonschen Formel zugrunde lagen, haben noch zu weiteren theoretischen und experimentellen Untersuchungen geführt, die sich auf die Verteilung der Geschwindigkeit unter den aus dem Glühkörper austretenden freien Elektronen beziehen.

Es besteht für den Fall des stationären Austausches der Elektronen des Innen- und Außenraumes nach Richardson eine völlige Analogie mit dem Verhalten der Moleküle eines in beiden Räumen verbreiteten Gases, deren mittlere kinetische Energie für beide übereinstimmt, während die potentielle im Innern kleiner ist als außen. Zur Verdeutlichung dieser Analogie an einem bekannten Vorgange denken wir uns eine vertikale Luftsäule von gleichförmiger Temperatur, innerhalb welcher die Dichtigkeit infolge der Schwere der Luft nach oben hin abnimmt. An irgendeiner Stelle sei eine horizontale Ebene gedacht, die die Gassäule in zwei Räume trennt. In beiden ist die mittlere kinetische Energie der Luftmoleküle wegen der Temperaturgleichheit dieselbe, die potentielle ist im unteren kleiner als im oberen. Luftmoleküle, die vom unteren in den oberen gelangen, verlieren an kinetischer Energie und gewinnen potentielle und umgekehrt; oben wie unten gilt das Maxwellsche Verteilungsgesetz. Die gedachte Scheidungsfläche entspreche nun der oberen Grenze des Glühkörpers, zwischen diesem und dem äußeren Raume finde ein Elektronenaustausch statt. Der Verlust und Gewinn an potentieller Energie erfolgt jetzt nicht wie in unserem Gleichnisse allmählich oberhalb und unterhalb der Grenzfläche, sondern fast sprungweise in dieser selbst. Im übrigen haben wir bei Temperaturgleichheit auch hier innen und außen dieselbe mittlere kinetische Energie der Elektronen, die potentielle ist ebenfalls innen kleiner als außen, da ein gewisser Arbeitsaufwand erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Innern herauszuziehen. Wenn die Geschwindigkeitsverteilung im äußeren Raume dem Maxwellschen Gesetze entspricht, so muß dies nach Richardson wegen der Analogie der Elektronen und Gasmoleküle auch innerhalb des Glühkörpers der Fall sein. Man wird demnach, wenn man die Geschwindigkeitsverteilung außerhalb des glühenden Körpers als dem Maxwellschen Gesetze entsprechend experimentell nachweisen kann, auf dieselbe Art der Verteilung im Innern schließen dürfen, immer vorausgesetzt, daß die gaskinetischen Vorstellungen auf die Elektronen beider Räume übertragbar sind.

Für die aus dem Glühkörper (Platin) austretenden Elektronen ist nun in der Tat durch Richardson und seine Schüler das Bestehen des Maxwellschen Verteilungsgesetzes der Geschwindigkeiten durch den Versuch nachgewiesen.

Am einfachsten gelingt dies zunächst für diejenige Komponente der Geschwindigkeit, die auf der Grenzfläche des heißen Körpers senkrecht steht.

Sei u_0 diese Komponente der Anfangsgeschwindigkeit eines Elektrons, das aus einer glühenden Oberfläche P im Vakuum austritt, die einen endlichen Teil einer sehr großen, auf dem Potentiale Null gehaltenen Ebene AA bildet. Parallel zu dieser liege eine zweite isolierte

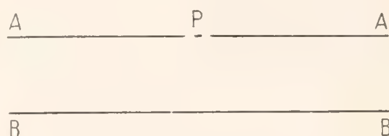


Fig. 4.

Ebene BB. Durch die Emission der Elektronen ladet sich die zweite in einer gewissen Zeit zu einem Potentiale V auf. u_0 muß dann der Bedingung $\frac{1}{2} m u_0^2 \geq Ve$ genügen (e ist wieder die Ladung des Elektrons, m seine Masse), damit das mit dieser Geschwindigkeitskomponente behaftete Elektron die gegenüberstehende Platte erreicht. So lange V Null ist, werden alle emittierten Elektronen dahin gelangen; ist die Gesamtanzahl der von der Flächeneinheit in der Sekunde ausgestrahlten gleich N, so ist die Stromintensität zwischen den Platten $i_0 = Ne$. Beim allmählichen Aufladen der Gegenplatte nimmt die Zahl der hinüberwandernden infolge der wachsenden Gegenkraft ab. Es läßt sich nun der Bruchteil von N berechnen, der bei der Potentialdifferenz V in der Zeiteinheit noch übergeht. Wir nehmen zu diesem Zwecke im Sinne des benutzten Gleichnisses an, daß die austretenden Elektronen nach ihren zu AA senkrechten Geschwindigkeiten wie die Moleküle eines Gases verteilt sind, die durch eine im Gase gedachten Fläche (durch die Grenzfläche des Glühkörpers) hindurchfliegen. Aus der kinetischen Gastheorie folgt dann unter der Annahme, daß die mittlere kinetische Energie der austretenden Elektronen mit der von Gasmolekülen bei der Temperatur T des Glühkörpers übereinstimmt, für den Bruchteil der Elektronen, die die Gegenplatte erreichen, durch eine ähnliche Betrachtung wie oben:

$$\frac{m^2}{2R_1^2T^2\pi}\int_{\sqrt{\frac{2eV}{m}}}^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u\, e^{-\frac{m}{2R_1T}(u^2+v^2+w^2)}\, du\, dv\, dw = e^{-\frac{Ve}{R_1T}}$$

Daher ist der bei der Potentialdifferenz V der beiden Platten bestehende Strom

$$i = eN.e^{-\frac{Ve}{R_1T}} = i_0e^{-\frac{Ve}{R_1T}}$$

R_1 bedeutete den Quotienten der auf das Mol bezogenen Gaskonstante durch die Anzahl der Gasmoleküle im Mol. Die Zahl bleibt dieselbe, wenn wir die Gaskonstante auf das Kubikzentimeter (unter den Normalbedingungen) beziehen und durch die Anzahl der Gasmoleküle im Kubikzentimeter dividieren. Sei ν die Anzahl der Atome eines einatomigen Gases im Kubikzentimeter (bei 0° und 760 mm) und schreiben wir:

$$\frac{eV}{R_1T} = \frac{\nu.e.V}{\nu.R_1T},$$

so ist νR_1 die allgemeine Gaskonstante R, bezogen auf das Kubikzentimeter, nämlich $3{,}7.10^3$ Erg/Grad, νe ist die Elektrizitätsmenge, die von $^1/_2$ Kubikzentimeter des zweiatomigen Wasserstoffes bei der Elektrolyse übertragen wird, also eine bekannte Größe ($1{,}2.10^{10}$ elektrostatische Einheiten). Aus der vorigen Gleichung folgt

$$\log\frac{i}{i_0} = -\frac{\nu e.V}{RT}$$

Da i und i_0 sowie V und T direkt gemessen werden können, läßt sich R zahlenmäßig berechnen. Ist das angenommene Verteilungsgesetz richtig und entspricht die mittlere kinetische Energie der austretenden Elektronen der von Gasmolekülen bei der Temperatur T, so muß der Wert der Gaskonstanten herauskommen. Das Ergebnis von Versuchen, in denen die beiden Ebenen A und B durch kreisförmige Platten im Vakuum gebildet waren, führte zu numerischen Beträgen von R, deren Mittel $3{,}5.10^3$ war, die Extreme betrugen $2{,}9.10^3$ und $4{,}2.10^3$. Die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten überraschend.

Durch eine kompliziertere Versuchsanordnung läßt sich auch für die zur emittierenden Oberfläche parallele Geschwindigkeitskomponente das Maxwellsche Verteilungsgesetz nachweisen. Wir beschränken uns auf eine kurze Wiedergabe des Prinzips der Methode. Die Ebene B enthält parallel zu dem in der Ebene A liegenden Streifen glühenden Platinbleches einen feinen Schlitz S. Durch eine Mikrometerschraube kann dieser in verschiedene Stellungen zu dem glühenden Streifen gebracht werden (Fig. 5). Befindet er sich genau P gegenüber, so werden die zu P normal ausgehenden Elektronen den Schlitz passieren und ihre Ladung an den isolierten Auffangezylinder G abgegen, der mit einem zur Strommessung eingerichteten Elektrometer verbunden ist. Schiebt man S zugleich mit G um die Strecke x aus dieser Lage nach rechts oder links, so werden nur solche Elektronen nach G gelangen können, die eine seitliche Geschwindigkeitskomponente haben. Man kann nun die für einen bestimmten Plattenabstand z bei Veränderung von x gemessenen Stromintensitäten mit denjenigen vergleichen, die bei Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes — für die seitliche Komponente der Geschwindigkeit — zu erwarten wären. Ist zwischen A und B eine so große beschleunigende Potentialdifferenz V angelegt, daß die kinetische Anfangsenergie der Elektronen gegen diejenige zu vernach-

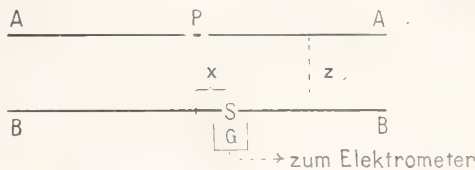


Fig. 5.

lässigen ist, die sie beim Durchgang durch diese Potentialdifferenz erwerben, so ist nach Richardson

$$\log\frac{i}{i_0} = -\frac{V.\nu.e.x^2}{4RT.z^2}$$

i_0 ist die Stromintensität für $x = 0$, alle übrigen Größen haben die schon erklärten Bedeutungen.

Die Gleichung ermöglicht wiederum eine experimentelle Bestimmung der Gaskonstante R für die Elektronen, diese ergab sich im Mittel als $4{,}6.10^3$. Auch hier ist die Annäherung an den richtigen Wert $3{,}7.10^3$ auffallend gut. Legt man keine beschleunigende Potentialdifferenz an die beiden Platten A und B, so wird, wie hier ebenfalls nicht weiter auszuführen ist, die Beziehung zwischen i und i_0 einfach

$$\frac{i}{i_0} = \left(\frac{x^2 + z^2}{z^2}\right)^{3/2}$$

Auch diese Formel stellt die Beobachtungen für $V = 0$ ausgezeichnet dar.

Die von glühendem Platin ausgesandten Elektronen besitzen demnach die verschiedensten Geschwindigkeiten nach allen möglichen Richtungen und verhalten sich in dieser Beziehung gerade wie die Moleküle eines Gases, die eine Fläche von der Gestalt derjenigen durchflogen haben, die den glühenden Körper begrenzt, und deren mittlere kinetische Energie durch dessen Temperatur bestimmt ist.

Aus diesen Versuchsergebnissen zieht Richardson den Schluß, daß, wenn die Elektronen im äußeren Raume von solchen herstammen, die im Innern des Glühkörpers frei beweglich waren, auch für diese letztere das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten bestehen müsse.

10. Energieverlust der glühenden Kathode. Da die von erhitzten Körpern ausgestrahlten Elektronen eine gewisse Austrittsarbeit leisten müssen, so folgt, daß dem Körper während der Ausstrahlung Energie entzogen wird. Treffen die Elektronen dagegen auf eine Elektrodenfläche, so führen sie ihr Energie zu.

Man kann den Energieverlust der Kathode wie auch die Energiezunahme der Anode auf

Grund der Richardsonschen Theorie berechnen. Wir denken uns wiederum wie anfangs einen glühenden Metalldraht von einer Zylinderelektrode ganz umschlossen. Zwischen beiden bestehe ein elektrisches Feld von der Richtung und Stärke, daß die ausgestrahlten Elektronen sofort nach ihrem Austritt entfernt werden. Der Energieverlust der Kathode zerfällt dann in zwei Teile: Die Austrittsarbeit und die kinetische Energie, die die Elektronen noch besitzen, wenn sie die Oberfläche durchsetzt haben. Die Summe dieser beiden Größen ist aber nach dem Energieprinzip gleich der kinetischen Energie, die die Elektronen innerhalb des Glühkörpers hatten. Um diese zu berechnen, hat man die Zahl der Elektronen aus dem Geschwindigkeitsintervalle u, u + du, v, v + dv, w, w + dw, die die Einheit der Oberfläche von innen treffen, mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2)$, die ein jedes besitzt, zu multiplizieren und das Produkt zwischen den Grenzen zu integrieren, die diejenigen Geschwindigkeiten (der normalen Komponente u) einschließen, bei welchen die Elektronen überhaupt austreten. Man findet für den gesamten Energieverlust der Kathode:

$$E = n\left(\frac{m}{2RT\pi}\right)^{3/2} \int_{\sqrt{\frac{2\varphi}{m}}}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2)\, u . e^{-\frac{m}{2R_1T}(u^2+v^2+w^2)}\, du . dv . dw$$

$$= n\left(1 + \frac{\varphi}{2R_1T}\right)\sqrt{\frac{2R_1^3T^3}{m\pi}}\, e^{-\frac{\varphi}{R_1T}}$$

Auch für die bei den austretenden Elektronen verbleibende kinetische Energie läßt sich eine Formel finden. Es war die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit austraten, oben berechnet als

$$N = n\sqrt{\frac{R_1T}{2m\pi}}\, e^{-\frac{\varphi}{R_1T}}$$

Da ein jedes die Austrittsarbeit φ leistet, so ist deren Gesamtbetrag $N\varphi$; die außerhalb des Glühkörpers befindlichen Elektronen haben also noch eine kinetische Energie (abgesehen von der Beschleunigung durch das etwa bestehende elektrische Feld) von dem Betrage:

$$E - N\varphi = n\left(\frac{2R_1^3T^3}{m\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varphi}{R_1T}}$$

(Wenn kein elektrisches Feld angelegt ist und der Glühkörper sich isoliert im freien Vakuum befindet, so bleiben die Elektronen in seiner Nähe, indem der Körper selbst sich positiv aufladet. Es wird sich ein Gleichgewichtszustand herausstellen, in dem ebensoviel Elektronen seine Oberfläche verlassen, wie von außen wieder eindringen. In Vakuumröhren läßt sich ein solcher Zustand nicht verwirklichen, er kann aber bei Himmelskörpern von hoher Temperatur vorkommen, an deren Oberfläche Elektronenemission erfolgt.)

Setzen wir die Existenz eines elektrischen Feldes voraus, durch das die Bildung einer solchen Atmosphäre von Elektronen verhindert wird, so verliert der Glühkörper außer durch die gewöhnliche (Wärme- und Licht-) Strahlung auch durch die Elektronenemission den oben berechneten Betrag an Energie. Da φ und n numerisch aus dem Verlauf des Sättigungsstromes mit der Temperatur bestimmt worden sind, so läßt sich auch E, der Energieverlust durch die Elektronenstrahlung, berechnen. Man findet nun, daß dieser bei den gewöhnlich angewandten Temperaturen (unterhalb 2000°) weit unter demjenigen bleibt, der an einem schwarzen Körper durch die Licht- und Wärmestrahlung bedingt ist. Erst etwas oberhalb 2000° würden für glühende Kohle die beiden Beträge gleich werden; für höhere Temperaturen wächst dann der elektronische Verlust schneller und über den durch die elektromagnetische Strahlung verursachten weit hinaus.

Man sieht daher, daß die Möglichkeit vorliegt, bei genügend hoher Temperatur den Energieverlust direkt zu messen, indem man einmal die Elektronen durch ein elektrisches Feld von dem Glühkörper entfernt, das andere Mal durch Umkehrung der Feldrichtung sie in ihm zurückhält. Mit anderen Worten, ein im Vakuum glühender Draht muß eine größere Energiezufuhr beanspruchen, um dieselbe Temperatur zu bewahren, wenn er die Kathode, als wenn er die Anode für eine angelegte Potentialdifferenz bildet. Gelingt es, diese Energiedifferenz für bestimmte Temperaturen zu messen, so würde die Uebereinstimmung mit der für E entwickelten Formel eine Bestätigung der Richardsonschen Theorie liefern. Experimentell sind aber die Schwierigkeiten solcher Messungen sehr groß. Bei niedrigen Temperaturen ist die zu erwartende Energiedifferenz sehr klein und unterhalb der Grenzen der Nachweisbarkeit. Geht man mit der Temperatur höher, so gibt der Glühkörper Gase ab. In dem angelegten

Felde tritt dann Ionisierung durch Stoß ein; es bilden sich im freien Raume positive Ionen, die durch das elektrische Feld gegen den Glühkörper getrieben werden. Ihre kinetische Energie gleicht den durch die Elektronenstrahlung bewirkten Verlust aus, ja bewirkt sogar eine Temperaturzunahme.

Durch zweckmäßige Wahl des glühenden Materials (Calciumoxyd auf Platin) haben Wehnelt und Jentsch die Existenz eines Energieverlustes durch die Elektronenstrahlung sicher nachgewiesen. Der Glühkörper wurde durch einen elektrischen Strom geheizt und es zeigte sich, daß der Heizstrom zur Aufrechterhaltung konstanter Temperatur um einen gewissen Betrag gesteigert werden mußte, sobald dem Glühkörper die ausstrahlenden Elektronen durch ein elektrisches Feld entzogen wurden, dessen Kathode er bildete. Der entgegengesetzte Effekt, die Erwärmung der kalten Anode durch Ionenabsorption ist von O. W. Richardson und H. L. Cooke experimentell verwirklicht.

Zu einer befriedigenden quantitativen Uebereinstimmung der Ergebnisse dieser Beobachter unter sich und mit den Forderungen der zugrunde gelegten Theorie haben diese Arbeiten nocht nicht geführt.

11. Bedenken gegen die Richardsonsche Theorie. So groß die Verdienste der Richardsonschen Theorie um die Aufklärung der glühelektrischen Erscheinungen sind, indem sie zuerst einen der experimentellen Prüfung zugänglichen Zusammenhang zwischen Elektronenstrahlung und Temperatur aufdeckte und zu weiteren Fragestellungen anregte, so darf man andererseits das Gewicht der Bedenken nicht unterschätzen, die gegen sie erhoben sind.

Wenn die glühelektrische Elektronenemission allein eine Folge davon ist, daß bei einigen der freien Elektronen im Innern des erhitzten Körpers die zur Oberfläche senkrechte Geschwindigkeit einen gewissen Grenzwert übersteigt, so ist ohne weitere Annahme noch nicht einzusehen, wie die Menge der austretenden Elektronen in so hohem Maße von der Natur der Gasreste abhängen kann, die das Vakuum enthält. Besonders ist es der Wasserstoff, der in den kleinsten Mengen den glühelektrischen Strom, vorzugsweise von glühendem Platin aus, in die Höhe treibt. So läßt sich diese Stromintensität in einem über Luft hergestellten Vakuum durch Einlassen von Spuren Wasserstoffs um mehr als das Tausendfache steigern, und umgekehrt gelang es H. A. Wilson durch vorheriges Reinigen des zum Glühen bestimmten Platindrahtes mittels reiner Salpetersäure und langes Glühen im Vakuum, durch welches die okkludierten Gase größtenteils entfernt wurden, den Sättigungsstrom auf etwa den 250000sten Teil des Betrages herabzudrücken, den Richardson unter den gleichen Umständen beobachtete. Berechnet man die Konstanten A und b der Richardsonschen Gleichung aus zusammengehörigen Wertepaaren des Sättigungsstromes und der Temperatur für verschiedene Drucke einer Atmosphäre von Wasserstoff, so zeigt sich nach H. A. Wilson bei den äußersten Verdünnungsgraden b vom Drucke unabhängig, A dem Drucke proportional, steigert man den Druck, so nehmen A wie b beide ab. b ist ein Maß für die Austrittsarbeit der Elektronen im Sinne der Richardsonschen Theorie, A ist der Menge der freien Elektronen im Kubikzentimeter der erhitzten Substanz proportional. Die Abnahme von b würde eine Verminderung der Austrittsarbeit und dadurch eine Vermehrung der ausgestrahlten Elektronen bei Gegenwart von Wasserstoff bedeuten. Nun läßt sich allerdings die Annahme einführen und auch plausibel machen, daß durch Adsorption von Wasserstoff die Oberfläche des Platins, etwa durch Bildung einer elektrischen Doppelschicht, die den Potentialsprung Δ vermindert, so verändert wird, daß die Elektronen unter kleinerem Energieaufwande entweichen können, dagegen ist die Verkleinerung von A, also der Elektronenzahl in der Volumeneinheit des Platins aus einer Wirkung der umgebenden Gasatmosphäre überhaupt nicht verständlich zu machen. H. A. Wilson zieht daher aus seinen Erfahrungen den Schluß, daß die Berechnung von n, der Anzahl der freien Elektronen im Innern des Metalls, nach Richardsons Verfahren nicht zulässig sei.

Während Wilson bei Versuchen an glühender Kohle keinen Widerspruch gegen die Formel von Richardson nachweisen konnte, haben J. N. Pring und A. Parker an reinen Kohlefäden neuerdings ein Verhalten gefunden, das dem des gereinigten Platins völlig analog ist. Durch anhaltendes Glühen im höchsten Vakuum bei hoher Temperatur trieben sie aus Kohlefäden die eingeschlossenen Gase (speziell Wasserstoff) sowie andere in der Hitze flüchtige Stoffe nach Möglichkeit aus. Die so behandelten Kohlefäden zeigten bei niedrigstem Gasdruck und bis gegen 2050° gesteigerter Temperatur weit kleinere Sättigungsströme pro Flächeneinheit, als es die Richardsonsche Formel verlangt. Die Abweichungen sind ganz außerordentlich groß; es wurde z. B. bei 2000° und einer Potentialdifferenz von 200 Volt $i = 4.10^{-7}$ Amp. pro cm² gefunden, während die Formel 10^5 Amp. bei derselben Temperatur verlangt! Für Temperaturen zwischen 1250° und 1820° und bei unreinen Kohlefäden war dagegen Richardsons Formel

erfüllt, d. h. die durch die rechtwinkligen Koordinaten:

$$x = \frac{1}{T}, \quad y = \log i - \frac{1}{2} \log T$$

bestimmten Punkte lagen auf einer Geraden.

Auch aus neueren Untersuchungen von K. Fredenhagen geht hervor, daß die Elektronenemission erhitzter Alkalimetalle stark durch chemische Reaktionen zwischen den Metallen und den Gasresten des Vakuums beeinflußt wird. Von derselben Seite wird darauf hingewiesen, daß die Wirksamkeit einer Wehneltkathode viel geringer ist, wenn ihre Erhitzung ohne Anwendung eines Heizstroms, rein thermisch, erfolgt.

Da die Elektronenstrahlung an wasserstofffreiem Platin wesentlich geringer als an gashaltigem ist, so lag der Gedanke nahe, daß die Diffusion des Wasserstoffes nach außen irgendwie die Abgabe der Elektronen etwa in der Strömungsrichtung des Gases befördere. Von einer solchen Wirkung ist aber nichts zu bemerken; nach Versuchen von Richardson, bei denen Wasserstoff durch die Wände eines glühenden Platinrohres in einer Menge von 2 cm³ (auf Atmosphärendruck berechnet) auf das Quadratzentimeter in einen luftverdünnten Raum einströmte, war keine Vermehrung des glühelektrischen Stromes als Begleiterscheinung der Diffusion nachzuweisen.

Man wird vor der Hand sich auf die Annahme beschränken müssen, daß die Berührung der Wasserstoffmoleküle mit der Oberfläche des heißen Körpers die Elektronenemission bewirkt oder erleichtert. Unter der weiteren Annahme, daß hierzu ein Minimalbetrag an kinetischer Energie erforderlich wäre, ließe sich durch Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes auf die Geschwindigkeiten der Wasserstoffmoleküle außerhalb des Glühkörpers ein Temperaturgesetz von der Form des Richardsonschen gewinnen. Aber auch an chemische Vorgänge zu denken, die mit Elektronenstrahlung verbunden sind, liegt bei der Form der Richardsonschen Gleichung nach dem oben Gesagten wenigstens für das Temperaturintervall nahe, in welchem diese Gleichung den Sättigungsstrom gut darstellt.

Eine voll befriedigende Theorie der Elektronenemission an glühenden Körpern besitzen wir noch nicht.

B. Emission positiver Elektrizitätsträger.

1. Allgemeines. Wie schon eingangs bemerkt, können glühende Körper auch dann einen elektrischen Strom in einem Gase einleiten, wenn sie die Anode bilden, es müssen daher in diesem Falle positive Ionen an ihnen gebildet werden.

Die Erscheinung ist weit unbeständiger als die im vorigen behandelte Emission negativer Elektronen, sie zeigt sich an Metalldrähten am deutlichsten bei den tieferen Temperaturen der Rot- und Gelbglut und bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, sie verschwindet von selbst nach langem Glühen des Drahtes. Im hohen Vakuum ist sie an reinen Platindrähten nur sehr kurze Zeit (wenige Minuten) bemerkbar.

Der flüchtige Charakter der Erscheinung läßt von vornherein vermuten, daß sie an das Entweichen irgendwelcher verdampfbarer Stoffe gebunden ist, die in und auf den Glühkörpern vorhanden waren. Sehr anschaulich wird dies nach Richardson dadurch gemacht, daß man einen Platindraht, der durch langes Glühen die Eigenschaft, positive Ionen auszusenden, verloren hat, dadurch regenerieren kann, daß man ihn stromlos einem noch frischen glühenden Drahte im Vakuum gegenüberstellt, es findet offenbar eine Sublimation des wirksamen Materials vom heißen zum kalten Körper statt.

2. Bestimmung von e/m. Einen zuverlässigen Anhalt zur Bestimmung der Natur dieser positiven Elektrizitätsträger gewinnt man durch Messung des Verhältnisses ihrer Ladung zur Masse.

Grundsätzlich kann man dasselbe Verfahren verwenden, das oben für die Bestimmung von e/m für die negativen Träger angegeben ist und das auf der Ablenkung beruht, die ein in einem elektrischen Felde sich bewegendes geladenes Teilchen durch ein Magnetfeld erfährt, dessen Kraftlinien die des elektrischen Feldes senkrecht schneiden. Die experimentellen Schwierigkeiten sind in diesem Falle aber wesentlich größer, da zur Ablenkung der positiven Träger unter sonst gleichen Umständen viel kräftigere Magnetfelder erforderlich sind als für die negativen.

Von Richardson ist eine den speziellen Schwierigkeiten der Aufgabe angepaßte Methode angegeben; das wesentliche der experimentellen Anordnung werde kurz beschrieben (Figur 6). Zwei parallele Metallplatten AA und BB stehen im Abstande weniger Millimeter einander gegenüber, sie sind beide durch einen Schlitz in zwei gleiche Teile geteilt. In der einen ist der Schlitz durch den Platinstreifen P, der galvanisch

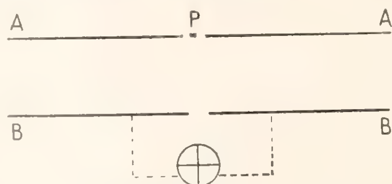


Fig. 6.

glühend gemacht wird, nahezu ausgefüllt. Diese Platte mit Einschluß des glühenden Streifens

wird auf konstantem positiven Potentiale gehalten. Die beiden Teile der ihr gegenüberstehenden Platte, deren trennender Schlitz dem der oberen anfangs gegenüberstehen möge, sind isoliert und mit den beiden Quadrantenpaaren eines Quadrantelektrometers verbunden. Wenn kein magnetisches Querfeld erregt ist, wird jedes Quadrantenpaar sich gleich stark aufladen; das Elektrometer beharrt in der Nullage, wenn man die anfangs angelegte Erdleitung der Quadranten unterbricht. Bei Erregung des zu der Schlitzrichtung parallelen Magnetfeldes wird durch Ablenkung der positiven Träger der einen Hälfte der Auffangeplatte mehr positive Elektrizität zugeführt, als der anderen, das Elektrometer gibt einen Ausschlag. Nun kann man die unteren Plattenhälften zusammen in unveränderter gegenseitiger Lage senkrecht zu der Richtung des Schlitzes verschieben, bis das Elektrometer nach Freigabe der Quadrantenpaare wieder auf Null stehen bleibt. Aus der Größe der notwendigen Verschiebung und den bekannten Intensitäten des magnetischen und des elektrischen Feldes läßt sich das Verhältnis e/m berechnen. Bei Umkehrung des Magnetfeldes muß die Verschiebung der unteren Platte nach der entgegengesetzten Seite erfolgen, bis wiederum gleiche Elektrizitätszufuhr zu beiden Quadranten erreicht ist.

3. Die Träger sind Atomionen. Auf diese Weise haben Richardson und E. R. Hulbirt das Verhältnis e/m für die positiven Träger an verschiedenen glühenden Metallen bestimmt. Die Ergebnisse werden am anschaulichsten, wenn wir unter der Annahme, daß die Ladung der Träger gleich der des elektrischen Elementarquantums ist, ihr Massenverhältnis zum Wasserstoffatom (H) angeben. Wir entnehmen der Arbeit von Richardson und Hulbirt folgende Tabelle:

	m:H		m:H
Platin	25,0	Eisen	19,9
Palladium	28,7	Tantal	24,2
Kupfer	26,4	Messing	27,0
Silber	28,3	Stahl	28,1
Nickel	25,4	Nickelchrom	23,0
Osmium	23,0	Kohle	27,6
Gold	21,7		

In Anbetracht der großen experimentellen Schwierigkeiten der Methode ist es auffallend, wie gut diese Zahlen sich um einen Mittelwert zwischen 20 und 30 anordnen. Man erkennt, daß wahrscheinlich für alle die untersuchten Metalle die Träger von derselben Art sind. Daß es etwa Wasserstoffatome wären, die nach Abgabe eines negativen Elektrons die gleiche und entgegengesetzte positive Ladung trügen, ist bei der Größe der Zahlen ausgeschlossen. Dagegen liegt es nahe an Moleküle von Kohlenoxyd, (Mol.-Gew. 28), Sauerstoff (32), Stickstoff (28) oder an Atome von Natrium (23) zu denken. Bei der allgemeinen Verbreitung des Natriums in den irdischen Materialien ist die letzte Annahme besonders wahrscheinlich. Die Frage läßt sich dadurch entscheiden, daß man Streifen von Platinblech absichtlich mit geschmolzenen Salzen der Alkalimetalle überzieht und für die in der Hitze ausgesandten positiven Ionen das Verhältnis e/m ermittelt. Richardson hat diese Untersuchung für die Sulfate durchgeführt und gefunden, daß dieses Verhältnis tatsächlich den Atomgewichten der betreffenden Alkalimetalle umgekehrt proportional ist. Bei den schwer flüchtigen Salzen, wie Lithiumsulfat, muß die Erhitzung lange Zeit — bis zu 60 Stunden — fortgesetzt werden, bis konstante Resultate erhalten werden. Die Ursache dieser letzten Erscheinung liegt wohl in den Verunreinigungen durch flüchtigere Salze (des Kaliums und Natriums), die erst durch Verdampfen beseitigt werden mußten. Das Verhältnis der Massen der positiven Ionen zu der des Wasserstoffatoms ergab im Mittel: Bei Lithiumsulfat 6,2, Natriumsulfat 22,5, Kaliumsulfat 36,5, Rubidiumsulfat 96 und Caesiumsulfat 140. Vergleicht man mit diesen Zahlen die Atomgewichte derselben Alkalimetalle: Li 7,05, Na 23,05, K 39,15, Rb 85,5, Cs 132,9, so kann kaum ein Zweifel bestehen, daß die positiven Ionen in diesem Falle nichts anderes als Atomionen des Alkalimetalles selbst sind. Für andere Salze der Alkalien als Sulfate ergab sich dasselbe Resultat.

Von Clinton J. Davisson sind nach derselben Methode die von den Salzen der alkalischen Erden emittierten Ionen untersucht. Die Ergebnisse sind nicht so eindeutig wie bei den Alkalisalzen, weil auch hier wahrscheinlich geringe Verunreinigungen (durch Kalium- und Natriumverbindugen) einen starken Einfluß ausüben, indem die Ionen wesentlich von diesen herrühren, wenn die Erhitzung nicht sehr lange fortgesetzt wird. Doch sprechen die Ergebnisse im ganzen zugunsten der Annahme, daß auch bei den reinen Verbindungen der Metalle der alkalischen Erden die in der Glühhitze abgegebenen positiven Ladungen an Atomionen des betreffenden Metalles gebunden sind. Eigentümlicherweise müßten aber diese die einfache positive Elementarladung tragen, im Gegensatz zu den elektrolytischen Ionen derselben Metalle, die wegen der chemischen Zweiwertigkeit die doppelte Ladung mit sich führen.

Durch diese Bestimmungen von e/m für die positiven Elektrizitätsträger wird auch die Meinung hinfällig, daß sie etwa aus staubförmigen Partikelchen des Glühkörpers beständen. Diese Meinung hatte eine gewisse Stütze darin, daß beim Auftreten positiver Träger meist eine Zerstäubung des erhitzten Materials beobachtet wurde.

4. Der Sättigungsstrom als Temperaturfunktion. Auch die Emission der positiven Ionen nimmt mit der Temperatur zu,

und zwar ist der Sättigungsstrom wie bei den negativen Elektronen durch eine Formel von der Gestalt $i = AT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$ darstellbar. A und b sind Konstanten in bezug auf die Temperatur, aber nicht auf die Zeit, und zwar ist, wie schon erwähnt, die Veränderung mit der Dauer des Glühzustandes viel auffallender als bei der Elektronenstrahlung. Eine entsprechende gaskinetische Begründung der Formel ist durch die Natur der Sache hier ausgeschlossen. Mit der Annahme irgendwelcher ionenerzeugender Vorgänge an der Oberfläche der Glühkörper, die in der Art chemischer Reaktionen von der Temperatur abhängen, ist dagegen, wie oben schon bemerkt, ein Gesetz von der Form jener Gleichung wohl verträglich.

5. Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung. Es ist bemerkenswert, daß die Analogie in dem Verhalten der positiven und negativen Emission auch für die Geschwindigkeitsverteilung der positiven Ionen zutrifft. Durch F. C. Brown ist für diese nach der von Richardson angegebenen Methode ebenfalls das Maxwellsche Verteilungsgesetz als gültig nachgewiesen. Als Glühkörper wurden Metalldrähte verschiedener Art verwandt; nach dem im vorigen Gesagten werden aber dabei wesentlich die anhaftenden Spuren von Alkaliverbindungen die Träger der positiven Ladungen geliefert haben.

6. Analogie im Verhalten der positiven und negativen Emission. Die völlige Uebereinstimmung der Temperaturfunktion für die negativen Elektronen und die positiven Ionen und ihre gleichartige Geschwindigkeitsverteilung beim Verlassen des Glühkörpers legt den Gedanken an eine ähnliche Entstehungsweise nahe und könnte daher als ein Argument gegen die Richardsonsche Theorie der Elektronenstrahlung gedeutet werden. Als noch zu erledigende Aufgabe bleibt indessen die Feststellung, ob wirklich in allen Fällen die glühelektrische Emission der negativen Elektrizitätsträger mit abnehmendem Gasdruck und bei gasfreien Glühkörpern sich verschwindend kleinen Beträgen nähert. Die Annahme, daß die negativen glühelektrischen Elektronen aus den freien Leitungselektronen des Glühkörpers herstammten, wäre dann nicht mehr haltbar. Die glühelektrischen Vorgänge wären eine Wirkung zwischen dem Glühkörper und den ihn umgebenden oder von ihm entweichenden Gasen, es bestände danach ein grundsätzlicher Unterschied gegen die photoelektrische Elektronenemission, die auch im äußersten Vakuum bestehen bleibt.

II. Glühelektrische Erscheinungen bei höherem Gasdrucke bis zum normalen.

Zur Demonstration der positiven Ionisierung der Luft bei normalem Druck in der Nähe eines Glühkörpers bedient man sich am einfachsten eines Glühstiftes für Brandmalerei. Solange er auf Rotglut gehalten wird, entlädt er bei Annäherung an ein geladenes Elektroskop dieses nur im Falle es negativ geladen ist. Erst bei stärkerem Erhitzen auf Gelb- bis Weißglut beginnt er auch positive Ladungen zu neutralisieren. Nach Strutt soll mit besonders empfindlichen Hilfsmitteln schon dicht oberhalb der Temperatur von 150° C die positive Elektronenemission merklich werden. Auch im gaserfüllten Raume folgt die Abhängigkeit des glühelektrischen Stromes von der Temperatur sowohl für die positive Emission (in Luft) wie für die negative (in Wasserstoff) dem Richardsonschen Gesetze, solange die Temperatur eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Für höhere Temperaturen fällt die Stromintensität kleiner aus, als es der Formel entspricht. Ein solches Zurückbleiben hinter dem theoretisch zu berechnenden Werte braucht nicht notwendig darauf zu beruhen, daß die Formel ungültig wird. Es kommt sicher mit in Frage, daß mit wachsender Temperatur die Erreichung des Sättigungsstromes in Luft von Atmosphärendruck immer schwieriger wird. Oberflächen von Calciumoxyd geben auch in Luft normaler Dichtigkeit einen stärkeren Abfluß negativer Elektrizität als solche von reinem Platin (A. Wehnelt). Durch eine Atmosphäre von Wasserstoff wird der so erhaltene glühelektrische Strom noch weiter gesteigert. Bliebe der Strom auch bei hoher Temperatur gesättigt und entspräche seine Zunahme der Richardsonschen Formel, so würde er schon bei 1600° den enormen Betrag von 1000 Ampere pro cm² an einer mit Calciumoxyd bedeckten Elektrode erreichen (G. H. Martyn).

Während im Vakuum der glühelektrische Strom von einer erhitzten Kathode aus durch negative Elektronen, von einer heißen Anode aus durch positive Atomionen übertragen wird, findet bei höherem Gasdruck und ausreichendem Potentialgefälle im Gasraume auch Stoßionisation statt, die den von Townsend entwickelten Gesetzen folgt (H. A. Wilson und Mc Clelland). Allgemein hat das Glühen der Kathode eine Erniedrigung des Potentialgefälles an der Kathode zur Folge. Daher kann von einer glühenden Kohle- oder einer mit Calciumoxyd belegten erhitzten Platinkathode aus die leuchtende Entladung in einem Geißlerrohr schon unterhalb des normalen Entladungspotentiales eingeleitet werden (Hittorf, Wehnelt). Die analoge Erscheinung läßt sich mit einer glühenden Platinanode in verdünntem Sauerstoff hervorrufen (J. Elster und H. Geitel); hier sind es die positiven Atomionen, die die Stoßionisation bewirken.

Bei höherem Gasdruck wird auch die negative Elektrizität vorzugsweise durch Gasionen übertragen, die durch Adsorption der glühelektrischen Elektronen an Gasmolekülen entstehen. Ebenso erfahren auch die

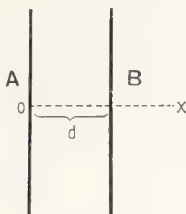


Fig. 7.

positiven Atomionen eine Vergrößerung ihrer Masse, diese Veränderungen geben sich in allen Fällen durch Verkleinerung der spezifischen Geschwindigkeit der Ionen zu erkennen, d. h. derjenigen Strecke, die sie in einer Sekunde bei einer Feldstärke von 1 Volt/cm zurücklegen.

Von E. Rutherford ist eine Beziehung zwischen der Stärke des durch glühendes Platin als Anode in Luft eingeleiteten Stromes und der angelegten Potentialdifferenz abgeleitet, für den Fall, daß Stoßionisation vermieden wird. A sei eine glühende Platinplatte auf dem Potentiale +V, ihr stehe im Abstande d eine parallele kalte Elektrodenplatte B vom Potential Null gegenüber (Fig. 7). k bezeichne die spezifische Geschwindigkeit der positiven Ionen, n ihre Anzahl im Kubikzentimeter Luft. Die positive x-Achse verlaufe senkrecht von A nach B, der Nullpunkt liege in A. Dann ist die Stromintensität für das Quadratzentimeter der Oberfläche von A:

$$i = -kn.e.\frac{dV}{dx}$$

Da ferner allgemein:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi ne,$$

so folgt

$$i = \frac{k}{4\pi}\frac{d^2V}{dx^2}\cdot\frac{dV}{dx}$$

oder durch Integration

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi ix}{k} + b.$$

Bei starkem Glühen von A soll das Potentialgefälle an der Oberfläche auf Null gebracht sein, dann ist b = 0 und

$$\frac{dV}{dx} = \sqrt{\frac{8\pi ix}{k}}$$

oder

$$V = \int_0^d \sqrt{\frac{8\pi ix}{k}}\, dx = {}^2/_3\, d^{3/2}\sqrt{\frac{8\pi i}{k}}.$$

Daher ist die Stromstärke als Funktion der übrigen Variabeln

$$i = \frac{9V^2k}{32\pi d^3}.$$

Der Versuch zeigt in Uebereinstimmung mit der Formel, daß bei gleichem Plattenabstand d die Stromstärke dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional ist. Dagegen ist sie bei gleicher Potentialdifferenz auch nicht entfernt der dritten Potenz des Plattenabstandes umgekehrt proportional. Dies erklärt sich daraus, daß k, die spezifische Geschwindigkeit der Ionen, mit zunehmendem Plattenabstande abnimmt; die Ionen werden um so träger, je länger die von ihnen durchlaufene Strecke ist. Durch direkte Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeit mittels der Methode des Wechselfeldes fand Rutherford für 2, 3, 5 cm Plattenabstand k durchschnittlich zu 7,8, 5,8 und 4,7 cm, also eine erhebliche Abnahme der Beweglichkeit. Aehnliche Messungen hat C. D. Child an heißen Platindrähten in Luft und Wasserstoff gemacht, er findet die spezifische Beweglichkeit der negativen Träger in Luft kleiner wie die der positiven, für Wasserstoff kehrt sich das Verhältnis um. Nach J. C. Pomeroy kommen hierbei Ionenladungen vor, die das Doppelte des Elementarquantums betragen und die wahrscheinlich als solche schon an der glühenden Oberfläche gebildet sind. Analog wie die Ionen, die an glühenden Drähten entstehen, verhalten sich diejenigen, die aus einer Flamme (Mc Clelland) oder einem elektrischen Lichtbogen (C. D. Child) herausgesaugt sind.

Anwendungen.

Die glühelektrische Elektronenemission an den Oxyden der Erdalkalimetalle läßt sich nach Wehnelt zum Einleiten starker Ströme (bis gegen zwei Ampere pro cm² bei 110 Volt) in Geißlerschen Röhren verwenden. Schaltet man eine solche Röhre in den Schließungskreis eines Wechselstromgenerators ein, so wirkt sie gleichrichtend, indem der Strom nur während der Phase die Röhre passiert, in der die Glühelektrode die Kathode bildet. Man kann von einer glühenden Calciumoxydkathode aus im Vakuum kräftige, sehr weiche Kathodenstrahlen herstellen. Die Einrichtung eignet sich ausgezeichnet zur Demonstration der Eigenschaften der Kathodenstrahlen. Die durch den Strom bewirkte Temperaturerhöhung der Anode kann zur Schmelzung strengflüssiger Metalle (Wolfram) im Vakuum benutzt werden (v. Wartenberg).

Eine weitere Anwendung der glühelektrischen Elektronenemission hat Richardson vorgeschlagen, nämlich zur Thermometrie bei hohen Temperaturen. Man solle gemäß der Beziehung

$$i = AT^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{b}{T}}$$

nachdem die Konstanten A und b durch Vorversuche ermittelt sind, die absolute Temperatur T aus dem gemessenen Sättigungsstrome i bestimmen. Wegen der großen Empfindlichkeit des Sättigungsstromes gegen kleine Temperaturschwankungen würde die Methode gerade bei hohen Temperaturen eine große Genauigkeit gewähren können, wenn die Konstanz der Größen A und b vorausgesetzt werden dürfte. Nach dem oben bemerkten ist diese Annahme aber kaum in dem Maße zutreffend, daß sich eine allgemeine zuverlässige Meßmethode darauf gründen ließe. Geeigneter ist vielleicht ein zweiter Vorschlag Richardsons, die für den Stromübergang zwischen zwei parallelen Platten, die anfangs auf gleichem Potentiale gehalten waren, gültige Gleichung (vgl. oben)

$$\log \frac{i}{i_0} = -\frac{\nu e . V}{RT}$$

zur Bestimmung von T zu benutzen. Diese Beziehung für T hat den Vorzug der Einfachheit, die Größen νe und R sind mit sehr großer Genauigkeit bekannt, ebenso ließen sich V, i und i_0 mit geeigneten Apparaten gut messen. Allerdings spielen, wie Richardson selbst bemerkt, auch hier jene störenden Umstände mit hinein, deren Natur noch nicht sicher erkannt ist.

Aeltere Arbeiten.

Guthrie (1873) bemerkte, daß negativ geladene Körper in Luft durch genäherte glühende Metalle entladen werden, positiv geladene nicht. W. Giese 1882 zeigte, daß die von Flammen aufsteigenden Gase auch nach längerer Trennung von der Flamme ein elektrisches Leitvermögen haben, er führte dieses Verhalten auf eine Leitung durch Ionen zurück. T. A. Edison (1884) beobachtete eine Unsymmetrie in der Intensität eines Zweigstromes, den er mittels einer Nebenelektrode aus einer im Betriebe befindlichen Glühlampe entnehmen konnte. Der Strom war stärker, wenn er zum positiven Ende des Kohlefadens ging als bei umgekehrter Richtung. Hittorf (1884) und Goldstein (1885) leiteten die leuchtende Entladung in einem Geißlerschen Rohre mittels einer glühenden Kohlenkathode ein. Elster und Geitel (1883 bis 1889) fanden die positive Aufladung einer kalten Elektrode in der Nähe eines glühenden Körpers in Luft, in Wasserstoff ladet sie sich negativ. Sie untersuchten diese Erscheinungen im Vakuum und fanden den allmählichen Zeichenwechsel der Aufladung gegenüber glühendem Platin; in Wasserstoff sowie den Kohlenwasserstoffen, die durch Fettdämpfe aus den Dichtungen der Glasschliffe der Pumpe in das Vakuum gelangten, war die Aufladung negativ. Im wesentlichen wie Platin verhielten sich glühende Fäden aus Kohle, Palladium, Eisen. Die negative Aufladung der Gegenelektrode wurde durch ein magnetisches Querfeld aufgehoben, die positive nicht. Elster und Geitel versuchten eine Erklärung auf Grund der Gieseschen Ionenhypothese. Die Gasmoleküle werden durch Kontakt mit dem glühenden Körper dissoziiert, z. B. zerfällt H_2 in $+H$ und $-H$. Einatomige Gase dürften hiernach kein glühelektrisches Leitvermögen haben. Die Einwirkung des Magnetfeldes auf die Bewegung dieser Ionen wurde nach Art des Hall-Effektes gedeutet. Ausgehend von der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Uebergang negativer Ladungen von der heißen zur kalten Elektrode zeigte dann J. J. Thomson in der oben angegebenen Weise mittels gekreuzter magnetischer und elektrischer Felder, daß die Träger der negativen Ladung nicht mehr als $^1/_{1000}$ der Masse des H-Atoms haben könnten. Hierdurch war das Auftreten freier Elektronen bei den glühelektrischen Erscheinungen gefunden; an dieser Stelle setzt der vorstehende Bericht ein.

Literatur. *Die ältere Literatur über den Gegenstand findet sich in* ***G. Wiedemanns*** *Elektrizität, Band IV, Abt. 2, S. 864, 1885. — Die neueren Untersuchungen gibt* ***J. J. Thomson,*** *Conduction of electricity through gases, S. 108, 1906. — Referate über das Gebiet:* ***O. W. Richardson,*** *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, 1, S. 308, 1904 und Comptes rendues du congrès international de Radiologie et d'Électricité, S. 522. Brüssel 1911. — Originalarbeiten:* ***J. Elster und H. Geitel,*** *Wien. Ber.* **97**, *Abt. IIa, S. 1175, 1888. —* ***J. J. Thomson,*** *Phil. Mag. (5), Bd.* **48**, *S. 547, 1899. —* ***O. W. Richardson,*** *Phil. Transactions Royal Soc. London A. 201, S. 497, 1903 und ebenda, 207, S. 1, 1906. — Ferner zahlreiche Abhandlungen von* ***O. W. Richardson*** *im Philos. Magazin aus den Jahren 1908 bis 1912. —* ***H. A. Wilson,*** *Phil. Trans. London A.* **202**, *S. 243, 1903. —* ***A. Wehnelt,*** *Ann. der Phys. 14, S. 425, 1904. —* ***F. Deininger,*** *Ann. der Phys.* **25**, *S. 285, 1908. —* ***F. Jentsch,*** *Diss. Königsberg, 1908. —* ***A. Wehnelt und F. Jentsch,*** *Ann. der Phys.* **28**, *S. 537, 1909.*

H. Geitel.

Glykoside.

12. Beschreibung der wichtigsten Glykoside. 1) Pikrokrocin. 2) Arbutin. 3) Salicin. 4) Populin. 5) Picein. 6) Gaultherin. 7) Phlorizin. 8) Iridin. 9) Coniferin. 10) Syringin. 11) Kaffeegerbsäure. 12) Aesculin. 13) Daphnin. 14) Fraxin. 15) Krappglukoside. 16) Aloine. 17) Frangulin. 18) Chrysophanin. 19) Brasilinglukosid. 20) Hämatoxylinglukosid. 21) Apiin. 22) Fustin. 23) Quercitrin. 24) Xanthorhamnin. 25) Saponine. 26) Strophantine. 27) Digitalisglykoside. 28) Antiarin. 29) Convolvulin. 30) Amygdalin und Mandelsäurenitrilglukosid. 31) Prulaurasin. 32) Sambunigrin. 33) Indican. 34) Sinigrin. 35) Sinalbin. Anhang: Glycyrrhizinsäure.

1. Definition. Unter den fast ausschließlich im Pflanzenreiche vorkommenden Glykosiden versteht man Stoffe, die durch Hydrolyse in ein oder mehrere Kohlehydrate und eine oder mehrere andere Substanzen, die sogenannten Aglykone, gespalten werden. So zerfällt z. B. das Arbutin unter Wasseraufnahme in 1 Mol. Glukose und 1 Mol. Hydrochinon, das Amygdalin in 2 Mol. Glukose, 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyanwasserstoff, wie die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2};$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{HCN.}$$

2. Komponenten. 2a) Aglykone. Die Aglykone sind gewöhnlich hydroxylhaltige Verbindungen, die meist der aromatischen Reihe angehören, sehr häufig Phenole, Phenolalkohole und Phenolsäuren; in manchen Aglykonen liegen farbige Derivate sauerstoffhaltiger Ringe, wie Chromone, oder zusammengesetzter Kerne, wie Oxyanthrachinone, vor. Während die Mehrzahl der Aglykone bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, kennt man auch verschiedene, wie die Aglykone des Amygdalins und Indicans, die Stickstoff, und einige, wie die Aglykone der Senfglykoside, die neben Stickstoff noch Schwefel enthalten; in letzteren finden sich auch anorganische Bestandteile. Die Konstitution vieler Aglykone ist noch nicht aufgeklärt.

2b) Zucker. Die Zuckerkomponente der Glykoside ist gewöhnlich ein Monosaccharid, in den meisten Fällen Glukose; ziemlich häufig ist auch die Rhamnose, seltener die Galaktose, die in Saponinen und Digitonin enthalten ist. Aber auch andere Monosaccharide sind bei der Spaltung der Glykoside beobachtet worden, wie von Tetrosen die Apiose beim Apiin, von Pentosen die d-Arabinose beim Barbaloin, von Methylpentosen die Rhodeose beim Convolvulin und die Antiarose beim Antiarin, wie die Digitalose, die wahrscheinlich eine Dimethylpentose ist, beim Digitalin.

Bisweilen liefert ein Glykosid mehrere verschiedene Kohlehydrate. Wenn mehrere Zuckerreste in einem Glykosidmolekül vorkommen, so können sie als Di- bezw. Polysaccharide darin enthalten sein. So ist die Zuckerkomponente des Amygdalins, das bei der Spaltung 2 Mol. Glukose liefert, ein maltoseähnliches Disaccharid. Isoliert wurde ein Disaccharid — in Form eines Methyläthers — bei der Hydrolyse des Strophantins, ein Trisaccharid bei der Spaltung des Xanthorhamnins.

3. Konstitution. Die Glykoside sind aufzufassen als ätherartige Abkömmlinge der betreffenden Zucker; je nachdem sie von der Glukose, Rhamnose, Galaktose derivieren bezeichnet man sie als Glukoside, Rhamnoside, Galaktoside. Da die Glukoside weder mit Phenylhydrazin direkt reagieren, noch Fehlingsche Lösung reduzieren, so können sie die der Glukose eigentümliche Aldehydgruppe nicht mehr besitzen; es kommt ihnen eine Konstitution zu, wie sie z. B. für Arbutin durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$CH_2.OH—CH.OH—CH—CH.OH—CH.OH—CH.O.C_6H_4.OH.$$

(Sauerstoffbrücke O zwischen dem dritten und dem letzten Kohlenstoffatom.)

Nach einer solchen Formel ist die Existenz zweier von dem gleichen Zucker stammender Stereoisomeren vorauszusehen, da das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe durch die Glukosidbildung asymmetrisch geworden ist.

4. Vorkommen. Die Glykoside sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet; sie scheinen besonders in den Blättern gebildet zu werden, in denen sie sich vorzugsweise finden, aber auch in anderen Pflanzenteilen, in Samen, Wurzeln und Rinde kommen Glykoside vor.

5. Physikalische Eigenschaften. Die Glykoside sind feste, meist kristallisierende Verbindungen, doch sind auch einige bekannt, die amorph und harzartig sind; in Alkohol und namentlich heißem Wasser sind sie gewöhnlich mit neutraler Reaktion löslich, kaum oder nicht löslich in Aether. Sämtliche natürlichen Glykoside sind optisch aktiv und zwar meist linksdrehend.

6. Physiologische Eigenschaften. Die Glykoside besitzen meist einen bitteren Geschmack und sind oft von spezifischer Wir-

kung auf den Organismus. So sind die Digitalisglykoside und Strophantine starke Gifte, so wirken die Glykoside der Aloe, des Rhabarbers, der Convolvulaceen purgierend.

7. **Spaltung.** Einige Glykoside werden schon durch Kochen mit Wasser, besonders unter Druck, in ihre Komponenten zerlegt, andere erst durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Säuren. Von Säuren werden meist Schwefelsäure oder Salzsäure benutzt, von denen die letztere bisweilen die Spaltung viel leichter als erstere vollzieht, z. B. bei den Saponinen. Mehrere Glykoside können auch schon von starken organischen Säuren, wie Oxalsäure oder Zitronensäure, hydrolysiert werden.

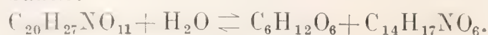
Die Spaltung der Glykoside wird ferner durch Enzyme in Wasser bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur bewirkt. Die einzelnen Enzyme vermögen nur ganz bestimmte Glykoside zu spalten; ihre Wirkung ist abhängig von der Konfiguration des Glykosidmoleküls. Es ist nach E. Fischer nötig, daß Enzym und Glykosid wie Schlüssel und Schloß zueinanderpassen, damit eine Spaltung des Glykosids stattfindet. So vermag Emulsin zwar das Amygdalin, aber nicht das Gaultherin zu hydrolysieren; umgekehrt vermag Gaultherase zwar das Gaultherin aber nicht das Amygdalin zu spalten. Die natürlichen, durch Emulsin spaltbaren Glukoside sind sämtlich linksdrehend.

In den Pflanzenteilen sind die Glykoside häufig von Enzymen begleitet, die sie zu spalten vermögen. So findet sich in den bitteren Mandeln neben dem Amygdalin das Enzym Emulsin, in Betula lenta neben dem Gaultherin die Gaultherase. So ist ferner im Krapp neben der Rubierythrinsäure das Erythrozym, im schwarzen Senf neben dem Sinigrin das Myrosin enthalten.

8. **Isolierung.** Die Glykoside entzieht man den Pflanzen häufig durch Auskochen mit Alkohol eventuell unter Zusatz von Calciumcarbonat zur Bindung freier Pflanzensäuren; die in Alkohol unlöslichen Enzyme bleiben zurück. Aus der, eventuell im Vakuum, konzentrierten Lösung kristallisieren die Glykoside aus oder werden durch Aether gefällt.

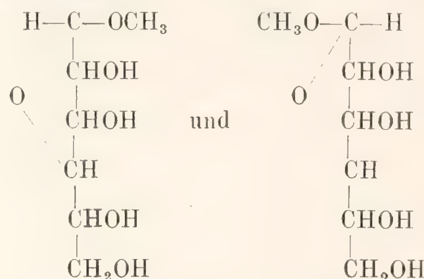
9. **Synthesen natürlicher Glykoside.** Einige Glukoside bekannter Zusammensetzung sind mittels Acetohalogenglukose $C_6H_7O.(O.CO.CH_3)_4Hal$ synthetisch dargestellt worden; so wurde das Methylarbutin durch Einwirkung von Acetochlorglukose auf Methylhydrochinonkalium in absolutem Alkohol, das Helicin aus Acetochlorglukose und Salicylaldehyd erhalten.

Durch enzymatische Verkettung ist das Salicin aus Glukose und Saligenin mit Hilfe von Emulsin synthetisiert worden. Ferner gelang es, Amygdalin, das durch Hefemaltase in d-Glukose und Mandelsäurenitrilglukosid gespalten wird, aus diesen beiden Komponenten mittels des gleichen Enzyms aufzu bauen:



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{17}NO_6.$$

10. **Künstliche Glykoside.** Glukose und andere Hexosen können mit Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen, Aldehyden und Ketonen zu ätherartigen, in der Natur nicht vorkommenden, Verbindungen kondensiert werden. Die Darstellung dieser „künstlichen Glykoside“, die den natürlichen in den meisten Eigenschaften recht ähnlich sind, geschieht entweder durch Erwärmen der Komponenten mit verdünnter Salzsäure oder mittels der entsprechenden Acetohalogenhexose. Das einfachste künstliche Glukosid, das Methylglukosid, existiert in zwei stereoisomeren Formen, die als α- und β-Form unterschieden und folgendermaßen formuliert werden:



Das rechtsdrehende α-Methylglukosid wird durch Invertin, nicht aber durch Emulsin gespalten, umgekehrt wird das linksdrehende β-Methylglukosid durch Emulsin, nicht aber durch Invertin hydrolysiert.

11. **Einteilung der natürlichen Glykoside.**

Die Anordnung der natürlichen Glykoside, von denen bloß die wichtigsten genannt und kurz besprochen werden, geschieht nach der Natur ihrer Aglykone, wobei ich dem Einteilungsprinzip von L. Rosenthaler folge. Im Anhang zu den durch Hydrolyse Zucker liefernden Glykosiden wird das Glycyrrhizin, das bei der Spaltung Glukuronsäure gibt, behandelt.

A. Glykoside mit stickstofffreien Aglykonen.

- a) Aglykon von vollständig oder im wesentlichen aufgeklärter Konstitution.
  - α) Aglykon hydrozyklisch. Pikrokrocin.
  - β) Aglykon aromatisch.
    - $\alpha\alpha$) Derivate des Benzols.
      - a. Phenole: Arbutin.
      - b. Phenolalkohole: Salicin, Populin.
      - c. Phenolketone: Picein.
      - d. Phenolsäureester: Gaultherin, Phlorizin, Iridin.
    - $\beta\beta$) Derivate des Styrols.
      - a. Alkohole: Coniferin, Syringin,

b. Phenolsäuren und Laktone: Kaffeegerbsäure, Daphnin, Aesculin, Fraxin.

γγ) Derivate des Anthracens. Krappglukoside, Aloeglukoside, Frangulin, Chrysophanin.

γ) Aglykon heterozyklisch.

αα) Chromonderivate: Glukoside des Brasilins und Hämatoxylins.

ββ) Flavone: Apiin, Fustin, Quercitrin, Xanthorhamnin.

b) Aglykon unbekannter Konstitution. Saponine, Digitalisglykoside, Strophantine, Antiarin, Convolvulin.

B. Glykoside mit stickstoffhaltigen Aglykonen.

a. Nitrilglukoside: Amygdalin, Mandelsäurenitrilglukosid, Prulaurasin, Sambunigrin.

b. Glykoside, die keine Blausäure liefern: Indican.

C. Glykoside mit stickstoff- und schwefelhaltigen Aglykonen.

Derivate der Alkyliminothiolkohlensäure: Sinigrin, Sinalbin.

Anhang: Glycyrrhizin.

12. Beschreibung der wichtigsten Glykoside.[1])

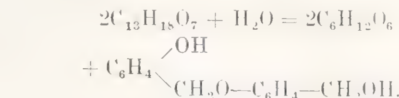
1) **Pikrokrocin**, $C_{38}H_{66}O_{17}$, das bittere Prinzip des Safrans, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 75°; wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren gespalten in Glukose und ein nach Safran riechendes Terpen: $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + 2C_{10}H_{16}$.

2) **Arbutin**, $C_6H_4\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\OH\end{matrix} + H_2O$, findet sich in den Blättern der Ericaceen und Pirolaceen, bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 188°; $[\alpha]_D = -64{,}7°$. Durch Emulsin oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Glukose und Hydrochinon ein. Arbutin wird in der Natur meist begleitet von dem sehr ähnlichen Methylarbutin vom Schmelzpunkt 176°; seine Synthese s. unter 9.

3) **Salicin**, $C_6H_4\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH_2OH\end{matrix}$, in der Rinde und den Blättern von Weiden- und Pappelarten, sowie im Castoreum, bildet rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 200°; sehr bitter; die Lösungen sind linksdrehend. Emulsin spaltet das Salicin in Glukose und Saligenin und baut es andererseits aus diesen Komponenten wieder auf:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_2OH.\end{matrix}$$

Verdünnte Säuren spalten dagegen in Glukose und Saliretin:



$$2C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_2O—C_6H_4—CH_2OH.\end{matrix}$$

Saliretin stellt eine harzige, gelbliche Masse dar, die in Wasser unlöslich, in organischen Mitteln leicht löslich ist.

4) **Populin**, $C_6H_4\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH_2O.C_7H_5O\end{matrix}$, Benzoylsalicin, in der Rinde und den Blättern von Pappeln; feine süßlich schmeckende Nadeln vom Schmelzpunkt 180°; linksdrehend; durch Emulsin wird Populin nicht angegriffen; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glukose, Benzoesäure und Saliretin gespalten. Populin läßt sich durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoesäureanhydrid darstellen.

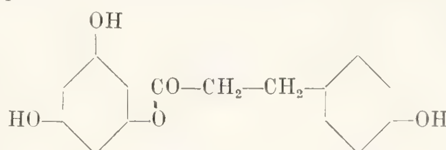
5) **Picein**, $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, in frischen Trieben von Pinus picea; glänzende, bittere Nadeln vom Schmelzpunkt 198°. Emulsin oder verdünnte Säuren spalten in Glukose und Piceol, d. i. p-Oxyacetophenon:



$$C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_2.$$

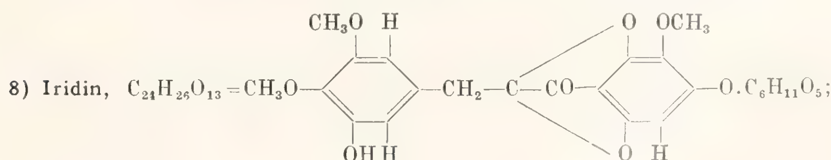
6) **Gaultherin**, $C_6H_4\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CO_2CH_3\end{matrix} + H_2O$, in der Rinde von Betula lenta. Bittere Prismen, die sich gegen 120° zersetzen. Durch verdünnte Mineralsäuren oder die Gaultherase, nicht jedoch durch Emulsin oder Diastase, wird das Gaultherin in Glukose und Salicylsäuremethylester zerlegt.

7) **Phlorizin**, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$, in der Wurzelrinde und Knospen der Pomoideen. Glänzende, bitterlichsüße Nadeln; linksdrehend; bewirkt Diabetes; wird durch Kochen mit verdünnten Säuren gespalten in Glukose und Phloretin: $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$; Phloretin besitzt die Konstitution:



es bildet weiße, süß schmeckende Blättchen vom Schmelzpunkt 180°; durch Kochen mit Kalilauge wird es hydrolysiert zu Phloroglucin und Phloretinsäure, d. i. p-Hydrocumarsäure.

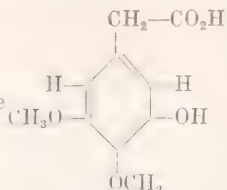
8) **Iridin**, $C_{24}H_{26}O_{13}$ =



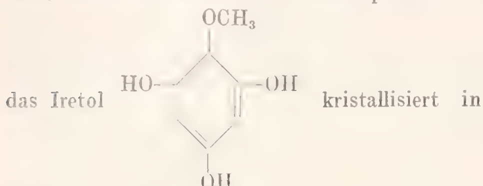
in der Veilchenwurzel; feine Nadeln vom Schmelzpunkt 208°; Mineralsäuren spalten in Glukose und Irigenin; letzteres bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 186°, wird durch Erhitzen

[1]) Die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Glykoside werden bloß dann angeführt, wenn sie von den unter 5 (Physikalische Eigenschaften) angegebenen wesentlich abweichen.

mit Kalilauge zerlegt in Ameisensäure, Iridinsäure

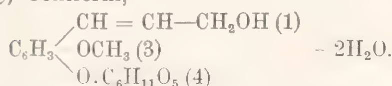


und Iretol. Die Iridinsäure bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118°,



das Iretol kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 186°.

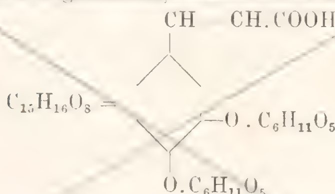
9) **Coniferin,**



im Kambialsaft der Nadelbäume, überhaupt in der Holzsubstanz. Glänzende, schwach bittere Nadeln vom Schmelzpunkt 185°; $[\alpha]_D = -67°$; Emulsin, aber nicht Invertin, spaltet in Glukose und Coniferylalkohol.

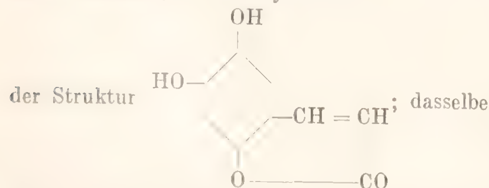
10) **Syringin,** $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O$, in der Rinde von Oleaceen ist ein Oxymethylconiferin; geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt 192°.

11) Kaffeegerbsäure,



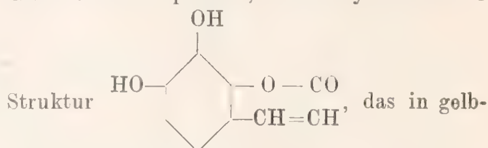
das Glukosid des Kaffeesäurelaktons, findet sich in den Blättern und Samen des Kaffeebaumes sowie in den Brechnüssen; stellt eine amorphe, adstringierend schmeckende Masse dar.

12) **Aesculin,** $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, in der Roßkastanienrinde. Schwach bittere Prismen vom Schmelzpunkt 160°. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt stark blaue Fluoreszenz, die durch Alkalien verstärkt, durch Säurezusatz aufgehoben wird. Die Fluoreszenz ist noch in einer Verdünnung von $\frac{1}{15.10^6}$ erkennbar. Verdünnte Säuren spalten in Glukose und Aesculetin, ein Dioxycumarin der Struktur

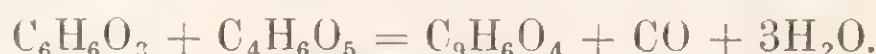


; dasselbe bildet bittere Nadeln, die über 270° schmelzen.

13) Daphnin. Isomer mit dem Aesculin ist das Daphnin, das in der Rinde von Daphnearten vorkommt; kristallisiert in Prismen von bitterem und adstringierendem Geschmack; zerfällt durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und Daphnetin, ein Dioxycumarin der Struktur



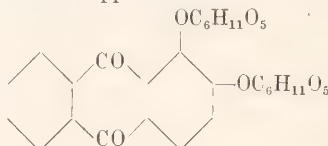
, das in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 254° kristallisiert. Daphnetin wird synthetisiert, indem man Pyrogallol mit Aepfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Beim Ersatz des Pyrogallols durch Oxyhydrochinon entsteht Aesculetin. Die Reaktionen verlaufen nach der Gleichung:



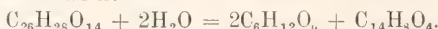
$$C_6H_6O_3 + C_4H_6O_5 = C_9H_6O_4 + CO + 3H_2O.$$

14) **Fraxin,** $C_{16}H_{18}O_{10}$, ist Methoxyaesculin, in der Rinde von Fraxinus und Aesculus. Bittere Nadeln vom Schmelzpunkt 320°.

15) **Krappwurzel-Glukoside.** Das wichtigste Glukosid der Krappwurzel ist die **Rubierythrinsäure,**



gelbe, seidenglänzende Prismen vom Schmelzpunkt ca. 260°, die sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen. Kochende verdünnte Salzsäure oder das Erythrozym spalten in Glukose und Alizarin:



$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4.$$

Ferner finden sich in der Krappwurzel das **Purpuringlukosid,** das äußerst leicht in seine Komponenten zerfällt, und das **Rubiadinglukosid** $C_{21}H_{20}O_9$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270°, das bei der Hydrolyse Glukose und Rubiadin, d. i. 1,3-Dioxy-4-methylanthrachinon liefert.

16) **Aloine** (vgl. den Artikel „Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution", 4).

17) **Frangulin,** in der Rinde von Rhamnus frangula; glänzende, zitronengelbe, geschmacklose Nädelchen vom Schmelzpunkt 228 bis 230°, die sich in Alkalien dunkelrot lösen. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Rhamnose und Frangula-Emodin. Das Frangula-Emodin ist ein Trioxymethylanthrachinon (oder ein Dioxymethylolanthrachinon ?), bildet rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 255°.

18) **Chrysophanin,** $C_{21}H_{20}O_6$, ist ein Rhabarberglukosid; es bildet gelbe, geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 245° und löst sich in Alkali rotbraun. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht aus ihm neben Glukose Chrysophansäure, d. i. 5,8-Dioxy-1-methylanthrachinon; sie kristallisiert in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, ihre alkalische Lösung ist rot gefärbt.

19) u. 20) **Brasilin- und Hämatoxylin-Glukoside** (vgl. den Artikel „Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution", 5d).

21) **Apiin**, $C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O$, im Petersilienkraut. Glänzende, geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt 228°, in Ammoniak gelb löslich; rechtsdrehend, durch Emulsin nicht spaltbar. Beim Kochen mit 1-prozentiger Schwefelsäure zerfällt es in Apiose und das schwachgelbe Glukoseapigenin:



$$C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{21}H_{20}O_{10}$$

Apiin Apiose Glukoseapigenin,

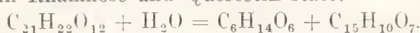
welch letzteres dann durch Emulsin oder Salzsäure weiter gespalten wird in Glukose und Apigenin: $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$. Das in hellgelben Blättchen kristallisierende Apigenin ist ein Trioxyflavon, das sich in verdünnter Natronlauge, ebenso wie die anderen Oxyflavone, mit gelber Farbe löst. Die Apiose ist von sirupöser Beschaffenheit, besitzt die Konstitution:



$$CH_2OH—CHOH—COH(CH_2OH)—CHO.$$

22) **Fustin**, an Gerbsäure gebunden im Fisetholz. Glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Rhamnose und Fisetin, ein in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 330° kristallisierendes Tetraoxyflavon gespalten.

23) **Quercitrin**, $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$, in der Quercitronrinde, in Blättern und Rinde der Roßkastanie, im Hopfen und Tee. Schwefelgelbe, glänzende, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Kristalle vom Schmelzpunkt 168°; wird durch Emulsin nicht angegriffen. Durch Einwirkung verdünnter Mineralsäure findet Spaltung in Rhamnose und Quercetin statt:

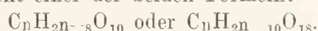


$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Das gelbe, gegen 310° schmelzende Quercetin ist ein Pentaoxyflavon.

24) **Xanthorhamnin**, $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$, in Rinde und Früchten von Rhamnusarten, bildet goldgelbe Nädelchen; durch die Rhamninase erfolgt Spaltung in Rhamninose und Rhamnetin. Das Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, zitronengelbes, kristallinisches Pulver, ist ein Quercetinmethyläther. Die bei 135 bis 140° schmelzende Rhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$ ist ein Trisaccharid, das durch Einwirkung verdünnter Säuren in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose gespalten wird.

25) **Saponine** sind im Pflanzenreiche äußerst verbreitet; es sind farblose, amorphe, giftige Substanzen, die im trockenen Zustande zum Nießen reizen und kratzenden Geschmack besitzen; in Wasser sind sie leicht kolloidal zu stark schäumenden Flüssigkeiten löslich, aus denen sie aussalzbar oder durch starken Alkohol fällbar sind. In verdünntem Alkohol sind sie besonders in der Wärme ziemlich löslich. Viele Saponine vermögen die roten Blutkörperchen zu lösen (Hämolyse), wobei sie sich unter Zerstörung des Stromas mit dessen Lecithin und Cholesterin verbinden (vgl. den Artikel „Tierstoffe unbekannter Konstitution": Cholesterin). In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Saponine mit anfangs gelber Farbe, die bei den meisten bald in Rot, bei einigen in Blaugrün übergeht. Die Zusammensetzung der meisten Saponine entspricht einer der beiden Formeln:



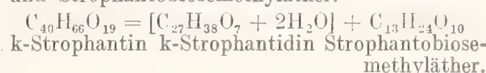
$$C_nH_{2n-8}O_{10} \text{ oder } C_nH_{2n-10}O_{18}.$$

Die Saponine sind zum Teil schwache Säuren: Saponinsäuren, die durch neutrales Bleiacetat fällbar sind, zum Teil sind es indifferente Körper: Sapotoxine, die erst durch basisches Bleiacetat oder Bariumhydroxyd niedergeschlagen werden.

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren entstehen neben Glukose, Galaktose und Pentosen die Sapogenine, die meist amorph und in Wasser unlöslich sind; ihre Konstitution ist nicht bekannt. Im einzelnen seien folgende Saponine angeführt:

Saponin aus Seifenwurzel $C_{32}H_{54}O_{18}$, Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$ und Quillajasapotoxin $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$ aus der Quillajarinde. Saponin der Kornrade $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$. Die Sarsaparilla, die Wurzel verschiedener Smilaxarten, die ein Spezifikum gegen Syphilis bildet, enthält mehrere Saponine.

26) **Strophantine** sind die wirksamen, gegen Herzleiden angewandten Bestandteile der Samen von Strophantusarten. Die Strophantine verschiedenen Ursprungs sind chemisch und physiologisch nicht identisch. Beschrieben sei nur das k-Strophantin aus Strophantus Kombe $C_{40}H_{66}O_{19} \cdot 3H_2O$; starkes Herzgift; bildet ein weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 176°; konzentrierte Schwefelsäure löst smaragdgrün. Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet in k-Strophantidin und Strophantobiosemethyläther.



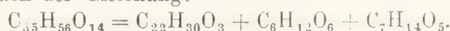
$$C_{40}H_{66}O_{19} = [C_{27}H_{38}O_7 + 2H_2O] + C_{13}H_{24}O_{10}$$

k-Strophantin k-Strophantidin Strophantobiosemethyläther.

Ersteres bildet bei 170° schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind; letzterer stellt Mikrokristalle vom Schmelzpunkt 207° dar, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Säure in d-Mannose, Rhamnose und Methylalkohol.

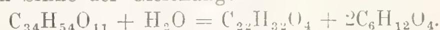
27) Die **Digitalisglykoside**, die im roten Fingerhut Digitalis purpurea, besonders in seinen Blättern und Samen vorkommen, wirken hämolytisch und sind Herzgifte; sie werden als Herzmittel wegen ihrer Blutdruck steigernden und Puls verlangsamenden Wirkung therapeutisch verwandt. Die folgenden Digitalisglukoside wurden chemisch rein oder fast rein isoliert: Digitalin, Digitoxin und Digitonin.

Digitalin, $C_{35}H_{56}O_{14}$, bildet farblose Körner oder Nädelchen vom Schmelzpunkt 217°; leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb. Alkoholische Salzsäure spaltet in Digitaligenin $C_{22}H_{30}O_3$ — Nadeln vom Schmelzpunkt 221° —, Glukose und Digitalose $C_7H_{14}O_5$ nach der Gleichung:



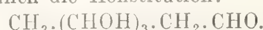
$$C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5.$$

Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$, wirksamster Bestandteil der Digitalisblätter; kristallisiert in Nadeln oder Blättchen, die in Alkohol leicht, in Wasser und Aether wenig löslich sind. Alkoholische Salzsäure spaltet sehr leicht in Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ vom Schmelzpunkt 230° und Digitoxose $C_6H_{12}O_4$ im Sinne der Gleichung:



$$C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{22}H_{32}O_4 + 2C_6H_{12}O_4.$$

Die Digitoxose dreht nach rechts; sie kristallisiert in Tafeln vom Schmelzpunkt 101° und besitzt wahrscheinlich die Konstitution:



$$CH_3 \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

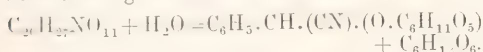
Digitonin, $C_{54}H_{92}O_{28} + 10H_2O$. Nadeln, die wasserfrei bei 225° zusammensintern; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot. Bei der

Spaltung entstehen Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$, Glukose und Galaktose.

28) **Antiarin**, $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$, im Milchsaft von Antiaris toxicaria; ist ein Bestandteil des indischen Pfeilgiftes; zerfällt durch Einwirkung von Säuren in Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$, Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, und Antiarose $C_6H_{12}O_5$, eine Methyldiopentose.

29) **Convolvulin**, findet sich in Jalapenknollen und im Jalapenharz; weißes Pulver vom Schmelzpunkt 150 bis 155°. Drasticum; zerfällt durch Hydrolyse in mehrere Säuren, unter denen rechtsdrehende Methyläthylessigsäure, Methylkrotonsäure, Oxylaurinsäure und Decylensäure nachgewiesen sind, sowie in folgende Zucker: Glukose, Rhamnose, Rhodeose und d-Isorhamnose.

30) **Amygdalin**, $C_6H_5.CH.(CN)(O.C_{12}H_{21}O_{10}) + 3H_2O$ (s. auch unter 1, 2, 7, 9), in den Samen der Pomoideen und Prunoideen, besonders in den bitteren Mandeln; glänzend weiße Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in Wasser sehr leicht löslich sind; sie verlieren bei ca. 120° ihr Kristallwasser und schmelzen bei 215°; die Schmelze erstarrt zu einer glasigen Masse, die schon bei 125° schmilzt. Die wässerige Amygdalinlösung schmeckt bitter; $[\alpha]_D = -42°$. Emulsin oder Kochen mit verdünnten Säuren spaltet in Benzaldehyd, Cyanwasserstoff und $\alpha\beta$-Diglukose; dagegen spaltet Hefeenzym in Mandelnitrilglukosid und α-Glukose:

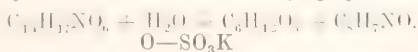


$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_6H_5.CH.(CN).(O.C_6H_{11}O_5) + C_6H_{12}O_6.$$

Das in der Natur in jungen Zweigen von Cerasus Padus vorkommende **Mandelnitrilglukosid**, $C_{14}H_{17}NO_6$, bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 149°. Durch Emulsin erfolgt Spaltung in Benzaldehyd, Blausäure und β-Glukose. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht l-Mandelsäure.

32) u. 33) **Prulaurasin und Sambunigrin**, sind isomer mit dem Mandelnitrilglukosid; ersteres in den Blättern von Prunus laurocerasus, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 120°, letzteres in den Blättern von Sambucus nigra, Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Während aus Prulaurasin durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure racemische Mandelsäure gebildet wird, entsteht dadurch aus Sambunigrin d-Mandelsäure.

33) **Indican**, $C_{14}H_{17}NO_6 + 3H_2O$, in Indigofera tinctoria und anderen Arten. Bitter schmeckende Prismen; linksdrehend, wird durch Säuren und Enzyme in Glukose und Indoxyl gespalten:

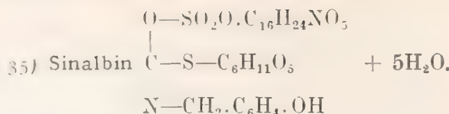


$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO.$$

34) **Sinigrin**, $C(-O-SO_3K)(=N-C_3H_5)-S-C_6H_{11}O_7 + H_2O$, (Myronsaures Kalium),

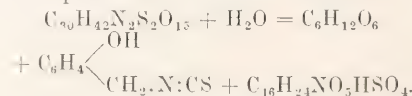


in den Samen des schwarzen Senfs. Rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 126 bis 127°, bitter, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether, Benzol. $[\alpha]_D = -15°13'$. Das Myrosin, welches das Sinigrin im schwarzen Senf begleitet, zerlegt dasselbe in d-Glukose, Allylsenföl und $KHSO_4$, während Emulsin keine Spaltung hervorbringt.



35) **Sinalbin** $C(-O-SO_2O.C_{16}H_{24}NO_5)(=N-CH_2.C_6H_4.OH)-S-C_6H_{11}O_5 + 5H_2O$.

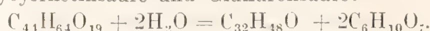
In den Samen von Sinapis alba. Kristallisiert mit $5H_2O$ in gelblichweißen Nadeln. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 139 bis 140°; in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich dem Sinigrin. Wässerige Lösung neutral, sehr bitter, $[\alpha]_D = -8°23'$. Alkali färbt intensiv gelb. Myrosin spaltet in d-Glukose, p-Oxytolylsenföl und Sinapinbisulfat:



$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2.N:CS} + C_{16}H_{24}NO_5HSO_4.$$

Das Sinapin $C_{16}H_{25}NO_6$ läßt sich weiter zerlegen in Sinapinsäure und Cholin.

Anhang: Glycyrrhizinsäure, $C_{44}H_{64}O_{19}$, findet sich an Kalium und Calcium gebunden, als Glycyrrhizin, in der Süßholzwurzel; bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 205°, ist sehr süß, optisch inaktiv, in heißem Wasser, heißem verdünntem Alkohol und Eisessig löslich; die wässerige Lösung wird beim Erkalten gallertartig. Die Glycyrrhizinsäure ist eine dreibasische Säure, deren primäres Ammonium- und Kaliumsalz gut kristallisieren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gespalten in Glycyrrhetinsäure und Glukuronsäure:



$$C_{44}H_{64}O_{19} + 2H_2O = C_{32}H_{48}O + 2C_6H_{10}O_7.$$

Die Glycyrrhetinsäure $C_{31}H_{45}O_3.(OH)_2(CO_2H)$, bildet geschmacklose Nädelchen vom Schmelzpunkt 210°, die wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich sind; bei der Zinkstaubdestillation liefert sie Naphtalin.

Literatur. ***Abderhalden***, *Biochemisches Handlexikon, Bd.* 2. *Berlin 1911.* — ***Beilstein***, *Handbuch der organischen Chemie. Hamburg 1893 bis 1906.* — ***Euler***, *Pflanzenchemie. Braunschweig 1908.* — ***Oesterle***, *Pharmakochemie. Berlin 1909.* — ***van Rijn***, *Glykoside. Berlin 1900.* — ***Röhmann***, *Biochemie. Berlin 1908.* — ***Roscoe-Schorlemmer***, *Lehrbuch der Chemie, Bd.* 8. *Braunschweig 1902.* — ***Schmidt***, *Pharmazeutische Chemie, Bd.* 2. *Braunschweig 1911.* — *Von Originalabhandlungen seien nur angeführt:* ***E. Fischer***, *Ueber die Glukoside der Alkohole. Berichte der D. chem. Ges., Bd.* 26, *2400 (1893).* — ***L. Rosenthaler***, *Zur Einteilung der Glukoside. Pharmaz. Centralhalle, Bd.* 48, *949 (1907).*

H. Liebermann.

Gmelin

Leopold.

Gehört der großen schwäbischen Gelehrtenfamilie an, die seit Beginn des 18. Jahrhunderts eine Reihe bedeutender Männer der Pharmazie, Medizin und Chemie zugeführt hat. Gmelin war der Sohn von Johann Friedrich Gmelin, der zuerst Professor der Medizin und Chemie in Tübingen, dann in Göttingen, sich als Verfasser enzyklopä-

discher Werke, namentlich durch seine dreibändige Geschichte der Chemie 1797 bis 1799 bekannt gemacht hat.

Leopold Gmelin, geboren am 2. August 1788 in Göttingen, gestorben am 13. April 1853 in Heidelberg, wo er als Professor der Chemie und Medizin seit 1814 bis 1851 tätig war, hat durch eine große Zahl von Experimentaluntersuchungen sowohl aus dem Gebiete der Mineralchemie wie der organischen besonders der physiologischen Chemie den Ruf eines gediegenen Forschers erlangt (sie erschienen in Leonhardts Jahrbuch der Mineralogie, in Poggendorffs und in Liebigs Annalen). Als Lehrer hat er sehr anregend gewirkt; durch sein zuerst in kleinem Umfange, dann in 6 Bänden erschienenes Handbuch der Chemie hat Gmelin auf seine Zeitgenossen erheblichen Einfluß geübt. Dasselbe ist in neuen Auflagen von Kraut, Jörgensen und anderen in stark zunehmendem Umfange herausgegeben worden. In dem der organischen Chemie gewidmeten Teile legte Gmelin die Kerntheorie Laurents der Systematik zugrunde und versuchte eine eigenartige Nomenklatur einzuführen. Sonst theoretischen Spekulationen abhold hat Gmelin sowie seine Schule der aus Avogadros Satz sich ergebenden Auffassung von der Größe der relativen Atomgewichte entgegengewirkt, da er die sogenannten Aequivalente oder Verbindungsgewichte der Elemente für sicherer bestimmbar hielt. Durch seinen Widerstand wurde die Einführung der jetzt als richtig erkannten Atomgewichte aufgehalten, auch deren scharfer Unterschied von den Aequivalenten nicht erkannt.

E. von Meyer.

Goeppert
Heinrich Robert.

Geboren am 25. Juli 1800 zu Sprottau (Schlesien). Er studierte von 1821 an zunächst in Breslau, von 1824 an in Berlin Medizin, wo er 1825 zum Dr. med. promovierte. 1826 ließ er sich als Arzt in Breslau nieder, habilitierte sich jedoch schon ein Jahr später daselbst als Privatdozent für Medizin und Botanik. 1831 wurde er außerordentlicher und 1839 ebendort ordentlicher Professor. 1852 erhielt er als Nachfolger des abgesetzten Nees von Esenbeck den Lehrstuhl für Botanik und die Direktion des botanischen Gartens. Er starb nach langer die weitesten Kreise anregender Tätigkeit als einer der populärsten schlesischen Gelehrten in Breslau am 18. Mai 1884. Von seinen zahlreichen Arbeiten seien erwähnt die wichtigen Studien über das Gefrieren der Pflanzen (1830 bis 1883), diejenigen über Wälder, Waldbäume, deren Krankheiten usw. (1842 bis 1874), über den Hausschwamm (Breslau 1885), sowie zahlreiche, namentlich anatomische deskriptive Arbeiten, z. B. über die Dracaenen (1854), die Balanophoreen, die Coniferen usw. Sein größtes Verdienst liegt jedoch auf dem Gebiet der Pflanzenpaläontologie, als deren Mitbegründer er neben Brongniart und dem Grafen Caspar Sternberg zu gelten hat. Sein erstes Werk in dieser Richtung sind „Die fossilen Farnkräuter" (Wien 1836). Andere Schriften dieser Art sind z. B. die „Monographie der fossilen Coniferen" (Leiden 1850), die „Beiträge zur Tertiärflora Schlesiens" (Kassel 1852); auch der Bernsteinflora sind einige gewidmet (Berlin 1845).

W. Ruhland.

Goeze
Johann August Ephraim.

Geboren am 28. Mai 1731 in Aschersleben, gestorben am 27. Juni 1793 zu Quedlinburg. Studierte Theologie in Halle von 1747 bis 1751 und wurde Prediger in Quedlinburg. Er war zwar ein eifriger Theologe, hat aber sein Hauptinteresse, als er durch Zufall mit einem zusammengesetzten Vergrößerungsglas des Leipziger Optikers Hofmann bekannt wurde, der Naturforschung zugewandt. Seine ersten naturwissenschaftlichen Arbeiten betrafen die Insekten, er lieferte die „Entomologischen Beiträge zu des Ritters Linné 12. Ausgabe des Natursystems" (1777 bis 1783, 4 Bde). Von großer Bedeutung sind seine helminthologischen Untersuchungen, die er teils in einem „Versuch einer Naturgeschichte der Eingeweidewürmer tierischer Körper" (Dessau 1782) teils in der Schrift „Neueste Entdeckungen, daß die Finnen im Schweinefleisch keine Drüsenkrankheit, sondern wahre Blasenwürmer sind" (1784), niederlegte. In den folgenden Jahren gab er mit außerordentlichem Fleiße Uebersetzungen bedeutender Werke von ausländischen Autoren, besonders französischen, heraus, so von Bonnet aus der Insektengeschichte, von Trembly über die Polypen, von Lister über die Spinnen usw.

Von seinen Werken sind noch zu erwähnen: „Nützliches Allerley aus der Natur und dem gemeinen Leben" (1785 bis 1788, 6 Bde), „Ueber Menschenleben und Vorsehung (1789 bis 1794 6 Bde), „Europäische Fauna" (Säugetiere; die Fortsetzung 4. bis 9. Bd. von Donndorf; 1791 bis 1793).

Literatur. *Allgemeine Deutsche Biographie (Artikel von Carus) Bd. 9, 1879.*

W. Harms.

Goltz
Friedrich Leopold.

1834 bis 1902, seit 1872 Ordinarius der Physiologie in Straßburg. Er wurde in Posen geboren, studierte in Königsberg i. Pr., wo er Schüler von Helmholtz war, wurde anatomischer Prosektor daselbst, nachdem er vorher chirurgischer Assistent gewesen war und folgte 1869 einem Ruf als ordentlicher Professor der Physiologie nach Halle. Goltz' Arbeiten betreffen hauptsächlich die Physiologie der Nervenzentren. Er veröffentliche u. a. die Monographie „Beiträge zur Lehre von den Funktionen der Nervenzentren des Frosches" (Berlin 1869); „Gesammelte Abhandlungen über die Verrichtungen des Großhirns" (Bonn 1881), sowie eine

größere Zahl von Aufsätzen in **Pflügers** Archiv. Aus der älteren Königsberger Zeit stammen Abhandlungen über Herzfunktion, Venentonus und ähnliche Themata.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Pagel.*

J. Pagel.

Graben

= Grabenbruch, in der Geologie ein eingesunkener Teil zwischen zwei stehengebliebenen oder gehobenen Horsten (vgl. den Artikel „Gebirgsbau").

Graham
George.

Geboren 1675 in Gratwick in Cumberland, gestorben am 16. November 1751 in London. Er war Uhrmacher und Mechaniker, wurde 1716 Assistent of the Court of the Compagny of Clockmakers of the City of London, 1721 Master daselbst; 1728 wurde er Mitglied der Royal Society, seine Leiche ist in der Westminsterabtei bestattet worden. Graham erwarb sich großes Verdienst um die Verbesserung der Uhren; er ist der Erfinder der ruhenden Ankerhemmung, die unter dem Namen Grahamscher Anker bekannt ist, sowie der Quecksilberkompensation der Pendel, 1721. Beobachtungen, die er mit der Magnetnadel ausführte, führten ihn zur Entdeckung der täglichen Periode der magnetischen Deklination. Für die Greenwicher Sternwarte verfertigte er sehr vollkommene Instrumente, u. a. den großen Mauerquadranten, womit Bradley die Aberration des Lichtes entdeckte.

E. Drude.

Graham
Thomas.

Geboren am 20. Dezember 1805 in Glasgow, gestorben am 16. September 1869 in London. Er war Professor der Chemie zunächst in Glasgow, dann am University College in London und wurde 1855 zum Direktor des königlichen Münzwesens ernannt. Graham hat grundlegende Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten gemacht, legte den Gegensatz zwischen Kolloiden und Kristalloiden fest und gab zur Trennung derselben die Methode der Dialyse an, 1830. Weitere Arbeiten haben zum Gegenstand die Diffusion der Gase durch feste Körper, der Kohlensäure durch Wasser, die Ausströmung sowie die innere Reibung der Gase.

Literatur. *Hofmann, Gedächtnisrede auf Thomas G.* [illegible]

E. Drude.

Gramme
Zénobe Theophile.

Geboren am 4. April 1826 in Jehay-Bodegnée, Provinz Lüttich, gestorben am 20. Januar 1901 in Bois-Colombes bei Paris. Als der Sohn eines Tischlers erlernte er die Schreinerei, ging 1851 nach Lüttich, 1856 nach Paris, und trat 1860 als Modellschreiner bei der Compagnie L'Alliance ein, einer Firma zur Erzeugung von elektrischem Licht. Später arbeitete er bei Rühmkorff und Disderi. 1881 erwarb er den Grand prix der Ausstellung, später den Voltapreis. Unabhängig von Pacinotti, der für wissenschaftliche Zwecke schon 1860 einen Ringanker verwendet hatte, konstruierte Gramme einen solchen in großem Maßstab; er ist unter den Namen Grammescher oder Pacinottischer Ring bekannt. Durch Einfügung desselben in die Siemenssche dynamoelektrische Maschine wurde diese um ein Bedeutendes verbessert.

Literatur. *Nekrolog von* ***J. Boyer.*** *Revue universelle, 1901.*

E. Drude.

Graphische Darstellung.

1. Darstellung von Vorgängen, die von einer Komponente abhängen: a) In Skalenform. b) In kartesischen Koordinaten. α) Aufzeichnung von Beobachtungen. β) Bewegungsvorgänge. γ) Mathematische Funktionen. δ) Selbsttätig registrierende Apparate. ε) Extremwerte. c) In logarithmischen Koordinaten. d) In Polarkoordinaten. 2. Darstellung von Vorgängen, die von zwei Komponenten abhängen: a) Methode der Schnittkurven. α) Bezifferter Grundriß. β) Mehrfache Bezifferung. γ) Aufzeichnung von Beobachtungen. δ) Anamorphose. ε) Geradlinige Nomogramme. ζ) Hexagonale Nomogramme. b) Methode der fluchtrechten Punkte. α) Parallelkoordinaten. β) Verschiedene Arten fluchtrechter Nomogramme. γ) Darstellung von Beobachtungen. 3. Darstellung von Vorgängen, die von mehr als zwei Komponenten abhängen: a) Kombinierte fluchtrechte Nomogramme. b) Kombinierte Schnittkurven-Nomogramme. c) Binäre Skalen. d) Mehrfach bezifferte Punkte. e) Nomogramme mit beweglichen Teilen.

Die graphische Darstellung findet in fast allen Gebieten der Naturwissenschaft umfangreiche Verwendung. Denn man vermag mit ihrer Hilfe alle quantitativen Beobachtungen, insbesondere auch solche, die sich vorläufig noch in keine Formel fassen lassen, übersichtlich darzustellen und zwar läßt sich die Abhängigkeit des Vorganges von seinen Komponenten dabei besser übersehen, als wenn man die Beobachtung etwa in Tabellen aufzeichnete. Die graphische Aufzeichnung empfiehlt sich also überall da, wo es sich um Untersuchung funktioneller Zusammenhänge handelt. Andererseits dient die graphische Darstellung dazu, Rechentafeln, sogenannte Nomogramme, herzu-

stellen, aus denen man ohne jede Konstruktion oder Rechnung den Wert einer von gewissen Daten abhängigen Größe für jeden beliebigen Wert dieser Daten sofort ablesen kann.

1. Darstellung von Vorgängen, die von einer Komponente abhängen. 1a) In Skalenform. Zunächst betrachten wir Funktionen zweier Variablen oder, wenn man den Wert der einen Variablen als abhängig von der anderen ansieht, Vorgänge, die von einer Veränderlichen — etwa der Zeit — abhängig sind. Bisweilen läßt sich der Verlauf derartiger Erscheinungen praktisch in Form einer Skala darstellen. Um ein Beispiel zu wählen, kann man irgendeinen mit Spiegel und Skala beobachteten Vorgang — etwa die elastische Nachwirkung nach Torsion eines Drahtes — so darstellen, daß man an einer der Beobachtungsskala ähnlichen Skala die Punkte markiert, die zu bestimmten Zeiten beobachtet worden sind. Dabei muß natürlich an jedem Beobachtungsstrich die Zeit notiert werden. Man wird so ein Bild erhalten, wie es Figur 1 zeigt. Mathematische Funktionen werden bisweilen ebenso dargestellt. Auch hier schreibt man an die einzelnen Teilstriche nicht etwa den Wert der Funktion, sondern den der Variablen. Dabei wird man die Variable in einem bestimmten Bereich am besten um gleiche Größen wachsen lassen, da man dann nicht an jeden Teilstrich den Wert der Variablen zu schreiben braucht. Bestimmte Teilstriche wird man durch ihre Länge hervorheben, um der Skala mehr Uebersichtlichkeit zu geben. Ferner empfiehlt es sich, die Variable so wachsen zu lassen, daß die Teilstriche nicht wesentlich dichter als 1 mm liegen, was man eben dadurch erreicht, daß man den Zuwachs der Variablen nur für bestimmte Intervalle unverändert läßt; bei einiger Uebung vermag man dann noch den zehnten Teil des Zuwachses zu schätzen. Will man eine solche Skala anfertigen, so überschlägt man zunächst einmal, wie groß die Längeneinheit sein muß, damit die Skala den zur Verfügung stehenden Raum ausfüllt; man wählt als Längeneinheit dann eine runde Zahl, die in der Nähe der so gefundenen Größe liegt. Wie im einzelnen eine derartige Skala anzufertigen ist, zeigt Figur 2, die die Funktion log x darstellt, eine Darstellung, die man übrigens auf jedem Rechenschieber findet. Bisweilen empfiehlt es sich auch, die Funktion mit äquidistanten Teilstrichen aufzuzeichnen, die Zunahme der Variablen ist dann aber von Teilstrich zu Teilstrich eine andere, ihr Wert muß daher an jedem Teilstrich notiert werden.

1b) Kartesische Koordinaten. *α*) Aufzeichnung von Beobachtungen. Die obige Art der Darstellung ist nur zu empfehlen, wenn der Vorgang stets in derselben Richtung verläuft, da die Zeichnung sonst unübersichtlich wird. Wächst und fällt der Wert der aufzuzeichnenden Größe, so ist es übersichtlicher, auf einer Geraden den Wert der veränderlichen Komponente abzutragen — etwa so, daß gleichen Zunahmen gleiche Strecken entsprechen — und senkrecht dazu Strecken, deren Länge dem Wert der beobachteten Größe in dem betreffenden Punkte proportional ist, d. h. man trägt in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem zur veränderlichen Komponente als Abszisse die beobachtete Größe als Ordinate auf. Am besten benutzt man dazu das überall käufliche Millimeterpapier. Diese Art der Darstellung wird bei weitem am häufigsten verwandt (vgl. z. B. Auerbach, Physik in graphischer Darstellung, Leipzig 1912). Kann man annehmen, daß kleinen Veränderungen der Komponente auch kleine Veränderungen der beobachteten Größe entsprechen und daß der Vorgang nach einem einfachen Gesetz verläuft, so kann man, wenn die Beobachtungen genügend dicht liegen, durch die Endpunkte der Senkrechten eine möglichst glatte Kurve hindurch legen. Man kann dann annehmen, daß die Ordinaten der Kurve mit großer Annäherung den Wert der beobachteten Größe auch für die Punkte geben, für welche keine Beobachtungen vorliegen („graphische Interpolation").

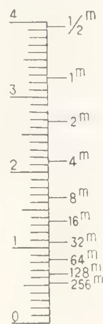


Fig. 1.



Fig. 2.

Beim Einzeichnen der Kurve hat man zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens kann die Genauigkeit der Beobachtung mindestens gleich der Genauigkeit der Zeichnung sein. Dann hat man eine möglichst glatte Kurve zu zeichnen, die genau durch

die sämtlichen Punkte hindurchgeht. Bei Figur 3 ist das der Fall; sie zeigt, wie in dieser Art der Darstellung eine Barometerkurve aussehen würde, die nach 3 Tages-

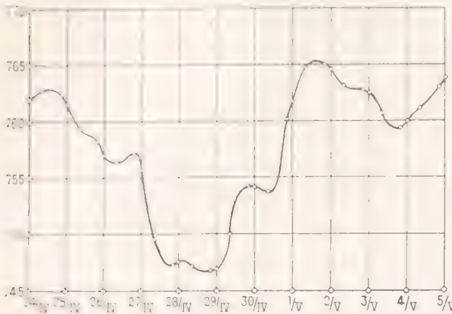


Fig. 3.

beobachtungen zusammengestellt ist. Der zweite Fall ist der, daß die Genauigkeit der beobachteten Werte geringer als die der Zeichnung ist. Dann werden die beobachteten Werte nicht auf der zu zeichnenden Kurve liegen, sondern teils oberhalb, teils unterhalb. Können wir annehmen, die Beobachtungen seien frei von systematischen Fehlern, es handle sich nur um zufällige Fehler, so müßte genau genommen die Größe der Abweichung der Punkte von der Kurve dem Gaußschen Fehlergesetz folgen. In praxi wird man der wahren Form der Kurve nahe kommen, wenn etwa gleichviel Punkte zu beiden Seiten der Kurve liegen.

Um nun aus beobachteten Punkten Punkte zu bekommen, die die gesuchte Kurve besser annähern, hat Berger (Zeitschrift für Mathematik und Physik **59**, 1903) folgenden Vorschlag gemacht: Man lege den einzelnen Beobachtungen ein bestimmtes Gewicht bei und bestimme graphisch den Schwerpunkt je zweier Beobachtungspunkte; meistens wird man dann Punkte erhalten, die der gesuchten Kurve näher liegen, als die beobachteten. Im allgemeinen wird man die Beobachtungen als gleichwertig anzusehen haben, so daß man den Halbierungspunkt der Verbindungslinie als Schwerpunkt zu nehmen hat. Wie in diesem Fall Größe und Richtung der Schwerpunktsfehler mit den Fehlern der beobachteten Punkte zusammenhängen, ersieht man aus den Figuren 4a bis 4e. Im Falle a, der bei zufälligen Fehlern wohl am häufigsten eintritt, ebenso wie im Falle b haben wir stets, im Falle d meistens eine Verbesserung, im Falle c dagegen stets eine Verschlechterung, doch wird diese ebenso wie die Verbesserung im Falle b und d im allgemeinen nicht sehr groß sein. Im Falle e kann der Punkt bald näher an die Kurve heranrücken, bald sich von ihr entfernen. Die Figuren 5a und 5b zeigen ferner, daß der Einfluß des Fehlers auf den Verlauf der Kurve um so größer wird, je geringer die Neigung der Kurve ist. Ist $\varDelta$ der Fehler, so ist die Abweichung

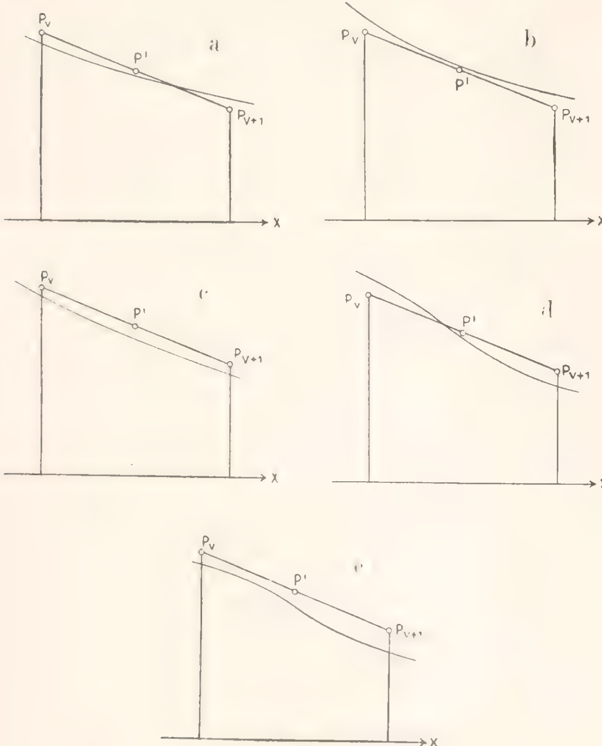


Fig. 4a–e.

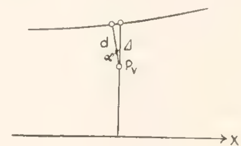


Fig. 5a.

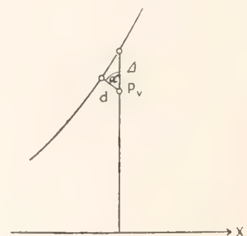


Fig. 5b.

d der Kurve mit dem Neigungswinkel α bestimmt durch

$$d = \Delta \cos \alpha.$$

β) Bewegungsvorgänge. Durch diese Art der Darstellung vermag man sich besonders leicht einen Ueberblick über alle Bewegungsvorgänge zu verschaffen. Dabei trägt man als Abszisse die Zeit auf; je nachdem man dazu den Weg, die Geschwindigkeit oder die Beschleunigung als Ordinate aufträgt, erhält man Weg-Zeit-, Geschwindigkeit-Zeit- oder Beschleunigung-Zeit-Diagramme. Am häufigsten findet man Weg-Zeitdiagramme. In ihnen wird eine gleichförmige Bewegung durch eine Gerade, eine gleichmäßig beschleunigte Bewegung durch eine Parabel dargestellt. In Form eines Weg-Zeitdiagramms entwirft man z. B. Eisenbahnfahrpläne. Auch die im Innendienst verwandten Fahrpläne sind graphisch, da man mit ihrer Hilfe einen leichteren Ueberblick über das Sicheinholen und das Sichbegegnen der Züge gewinnen kann, als mittels der dem Publikum in die Hand gegebenen tabellarischen Fahrpläne. Auch über die Schnelligkeit der einzelnen Züge, die durch die größere oder geringere Neigung ihrer Geraden bestimmt ist, erhält man so schneller Auskunft. Wie ein solcher Fahrplan etwa aussehen könnte, zeigt Figur 6, die aber nur ein Ausschnitt ist, auf dem die Güterzüge fehlen.

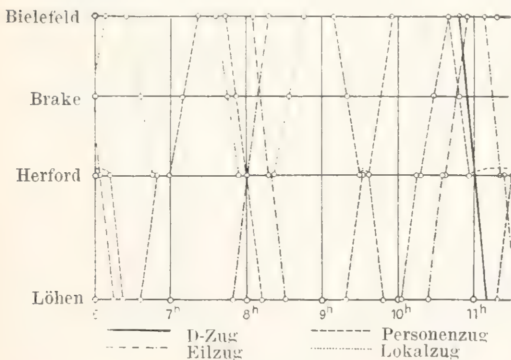


Fig. 6.

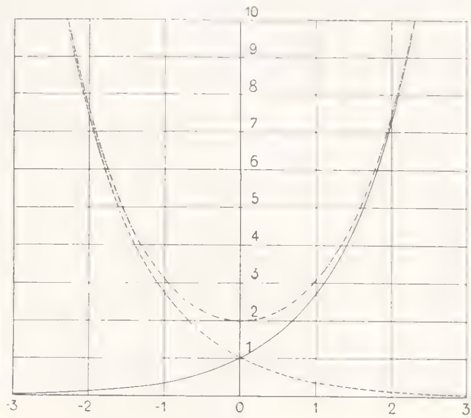


Fig. 7.

man nur die x-Achse parallel mit sich um a-Einheiten ins Negative zu verschieben; $a - e^{x}$ oder $a - e^{-x}$ würde man erhalten, wenn man bei unveränderten Kurven die positive Richtung der y-Achse mit der negativen vertauscht und dann eine Verschiebung der x-Achse nach $y = -a$ vornimmt. Vertauscht man die positive x- und y-Achse miteinander, so erhält man aus $y = e^{x}$ die Funktion $y = \ln x$. Die strichpunktierte Kurve, die durch Addition der Ordinaten der beiden anderen gefunden ist, zeigt die Kettenlinie $y = e^{x} + e^{-x}$. Man sieht, daß man eine neue Kurve auf rein graphischem Wege ohne Rechnung aus einer oder mehreren anderen Kurven konstruieren kann. Indessen soll hier auf die Methoden des graphischen Rechnens nicht eingegangen werden. Figur 8

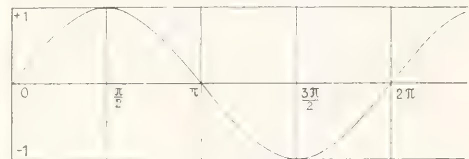


Fig. 8.

γ) Mathematische Funktionen. Weiter vermag man sich am besten in dieser Art der Darstellung einen Ueberblick über den Verlauf vieler Funktionen zu verschaffen, die durch einen mathematischen Ausdruck gegeben sind. Hier seien nur einige der für die Naturwissenschaften wichtigsten angegeben. Die ausgezogene Kurve der Figur 7 zeigt den Verlauf von e^{x}, während die gestrichelte Kurve die z. B. für alle Abklingungserscheinungen wichtige Funktion e^{-x} darstellt. Sollte man die Funktionen $a + e^{x}$ oder $a + e^{-x}$ nötig haben, so brauchte man nur die x-Achse parallel mit sich um a-Einheiten ins Negative zu verschieben;

zeigt weiter die Sinuslinie. Durch diese selbst oder durch Uebereinanderlagern mehrerer solcher Sinuslinien mit verschiedenen Perioden und Phasen lassen sich Annäherungskurven für jede periodische Kurve finden (vgl. den Artikel „Fouriersches Theorem"), insbesondere lassen sich also alle ungedämpften Schwingungsvorgänge so darstellen. Endlich zeigt Figur 9 eine gedämpfte Schwingung. Mathematisch werden diese Vorgänge durch Formeln der Form $\Sigma A_n e^{-a_n x} \sin b_n \pi (x + c_n)$ dar-

gestellt. Untenstehende Kurve hat die Gleichung $e^{-x} \cos \pi x$. Die angeführten Beispiele mögen genügen. Es sei nur noch erwähnt, daß man die Maßeinheiten für die Ordinaten und Abszissen durchaus nicht

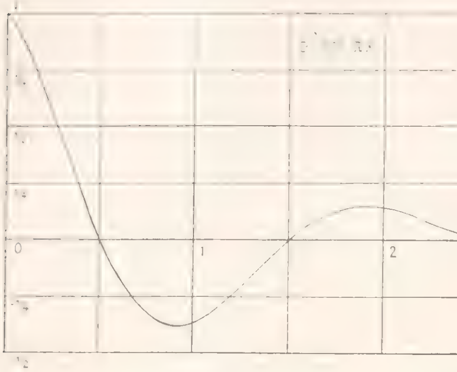


Fig. 9.

gleich zu wählen braucht, sondern dieselben unabhängig voneinander in jedem einzelnen Falle passend bestimmt. Die Diskussion einer großen Anzahl auch für die Naturwissenschaften in Betracht kommender mathematischer Kurven findet sich in G. Loria, Spezielle algebraische und transscendente Kurven, 2. Aufl. Leipzig 1910/1911.

δ) Selbsttätigregistrierende Apparate. Fast alle selbsttätigregistrierenden Apparate zeichnen ihre Kurven in kartesischen Koordinaten auf; so gibt z. B. der Indikator den Druck im Zylinder der Dampfmaschine als Funktion des Volumens. Bei manchen Apparaten bedingt es allerdings die Konstruktion, daß die Ordinaten nicht längs zur Abszissenachse senkrecht stehender Geraden zu messen sind, sondern längs Kreisbogen von konstantem Radius, so z. B. beim Barographen, Thermographen, den meisten Seismographen usw., die Luftdruck, Temperatur, Erdbewegung usw. als Funktionen der Zeit auftragen. Die meisten selbstregistrierenden Apparate zeichnen übrigens die Vorgänge als Funktion der Zeit auf, so z. B. der Oszillograph die elektrische Stromstärke oder Spannung (vgl. den Artikel „Elektrischer Strom").

ε) Extremwerte. Bisher war stets von kontinuierlichen Veränderungen die Rede. In gewissen Fällen beobachtet man nun für einen bestimmten Bereich der veränderlichen Komponente nur einzelne ausgezeichnete Werte. Besonders ist das bei periodischen Vorgängen der Fall, bei denen man oft nur den Minimal- und Maximalwert einer Periode aufzeichnet. Die so gefundenen Punkte pflegt man nicht durch eine kontinuierlich gekrümmte Kurve zu verbinden, da das leicht den Anschein erweckt, als gäbe auch für die nicht beobachteten Werte der Komponente die Ordinate den Wert der veränderlichen Größe. Man verbindet hier lieber die Punkte durch einen gebrochenen Zug gerader Linien. In Figur 10

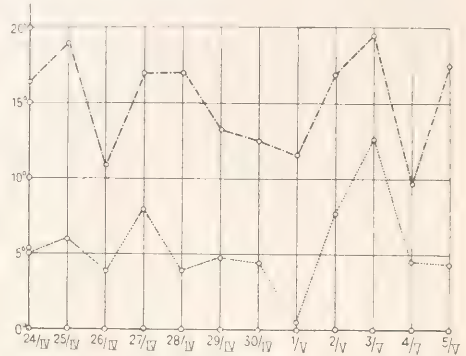


Fig. 10.

ist so die maximale und minimale Tagestemperatur aufgezeichnet. Solche gebrochenen Kurven wird man besonders häufig bei Darstellung von statistischen Ergebnissen zu verwenden haben, während es sich bei den für uns in Betracht kommenden Vorgängen meistens um Größen handelt, die wenigstens in bestimmten Bereichen sich stetig ändern.

1c) Logarithmische Koordinaten. Bei den bisher besprochenen Arten der Darstellung entsprachen stets gleichen Aenderungen der Variablen auch gleiche Strecken der Zeichnung. Nicht immer ist das von Vorteil, sondern bisweilen läßt man auch je nach der Größe der Variablen demselben Zuwachs verschieden große Strecken entsprechen. Derartige sogenannte funktionale Maßstäbe kann man in beliebiger Zahl herstellen. Für die Darstellung beobachteter Größen kommt eigentlich nur einer in Betracht; man trägt anstatt Längen, die der Variablen selbst entsprechen, vom Nullpunkt aus Strecken auf, deren Länge proportional dem Logarithmus der Variablen sind. Meistens pflegt man nur die unabhängige Variable im logarithmischen Maßstabe aufzutragen, während man für die beobachtete Größe den gewöhnlichen Maßstab verwendet. Da bei dieser Art der Darstellung gleichen Werten der Größe $\frac{\Delta x}{x}$, d. h. also gleichem prozentualen Zuwachs gleiche Strecken entsprechen, so empfiehlt sie sich stets dann, wenn prozentual gleichen Zunahmen der Komponente annähernd absolut gleiche Aenderungen der beobachteten Größe entsprechen. In diesem

Falle würde nämlich die unter 1b besprochene Art der Darstellung unübersichtlich und unhandlich werden, oder wenn man einen kleineren Maßstab wählen würde, in einzelnen Partien zu ungenau. Vorgänge, die nach dem Gesetz

$$y = a \lg x + b$$

verlaufen, werden in dieser logarithmischen Darstellung durch gerade Linien wiedergegeben. Koordinatenpapier, das auf einer Achse mit logarithmischer, auf der anderen mit gewöhnlicher Einteilung versehen ist, ist im Handel zu haben. Auf solchem Papier zeigt Figur 11 eine Beobachtungsreihe wieder-

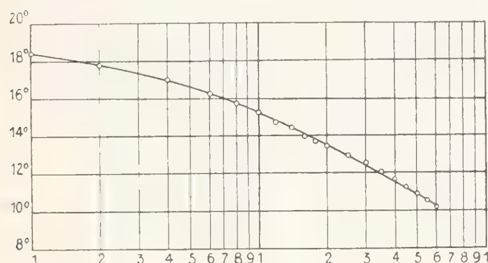


Fig. 11.

gegeben, die die Abhängigkeit des Ausschlagswinkels an der Coulombschen Drehwage von der Zeit gibt. Will man derartiges Koordinatenpapier nicht benutzen, so braucht man die Intervalle für die unabhängige Variable nur so zu wählen, daß sie eine geometrische Reihe bilden; man kann dann gewöhnliches Millimeterpapier verwenden, wie es z. B. in Figur 12 geschehen ist, welche die in Figur 1

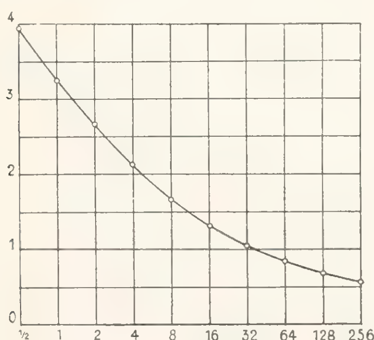


Fig. 12.

in Skalenform gegebene Beobachtung über elastische Nachwirkung zeigt.

Wenn absolut gleichen Zunahmen der unabhängigen Veränderlichen relativ gleiche Aenderungen der beobachteten Größe — wenigstens der Größenordnung nach — entsprechen, ist es umgekehrt praktisch, jene in gewöhnlichem Maßstabe dagegen den Logarithmus der beobachteten Größe abzutragen. In diesem Falle werden Vorgängen, die durch $y = a\,e^{bx}$ dargestellt sind, Gerade entsprechen, Beobachtungen über Leitungsvermögen usw. werden daher bisweilen praktisch in dieser Art dargestellt.

Auf den Fall, daß man sowohl x wie y logarithmisch aufträgt, werden wir weiterhin zu sprechen kommen. Auch für derartige Auftragungen ist Koordinatenpapier im Handel zu haben. Es sei noch bemerkt, daß man bei der logarithmischen Darstellung den Maßstab der Kurve ändern kann, ohne sie umzeichnen zu müssen, denn die Verschiebung einer Achse, z. B. der y-Achse, wenn x logarithmisch aufgetragen ist, ist hier gleichbedeutend mit einer Multiplikation der Variablen x mit einem konstanten Faktor.

1d) Polarkoordinaten. Periodische Vorgänge stellt man bisweilen auch wohl in Polarkoordinaten dar. Eine einfache Sinusschwingung kann man etwa durch einen Kreis repräsentieren. Die eigentliche Bewegung erhält man dann, indem man die Bewegung eines mit konstanter Winkelgeschwindigkeit auf diesem Kreise laufenden Punktes auf irgendeine durch den Nullpunkt gehende Gerade projiziert denkt. Eine Sinusschwingung mit der Amplitude a_1 und der Periode T_1 wird also gewissermaßen durch eine Kurbel von der Länge a_1 dargestellt, die mit der Winkelgeschwindigkeit $\frac{2\pi}{T_1}$ rotiert. Man kann sich nun an das Ende dieser Kurbel eine zweite angesetzt denken von der Länge a_2, die mit der Geschwindigkeit $\frac{2\pi}{T_2}$ rotiert, an diese wieder eine dritte usw.; projiziert man den Endpunkt der letzten Kurbel auf eine durch den Nullpunkt gehende Gerade so erhält man eine Bewegung der Form

$$a_1 \sin\left(\frac{2\pi}{T_1} t + \varphi_1\right) + a_2 \sin\left(\frac{2\pi}{T_2} t + \varphi_2\right) + \ldots.$$

falls zurzeit $t = 0$ die Kurbeln mit der festen Richtung die Winkel $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ bilden. Ist die Schwingung gedämpft, hat also etwa die Gleichung $A e^{a\varphi} \sin (b\varphi + c)$, so erhält man keinen Kreis, sondern eine logarithmische Spirale mit der Gleichung

$$r = A e^{a\varphi}$$

Eine solche Spirale mit der Gleichung $r = e^{-\varphi}$ zeigt die Figur 13. Durch sie wird also eine gedämpfte Schwingung repräsentiert ganz ähnlich der in Figur 9 dargestellten. Die wirkliche Bewegung erhält man wieder, wenn man die Projektion eines mit konstanter Winkelgeschwindigkeit auf der Spirale laufenden Punktes auf eine durch den Nullpunkt

gehende Gerade nimmt (vgl. Loria, Bd. II, Abschn. VI, Kap. 7).

Eine andere gelegentlich vorkommende Kurve ist die Archimedische Spirale mit der Gleichung $r = a\varphi$, auf die ich aber hier nicht weiter eingehe (Näheres s. Loria,

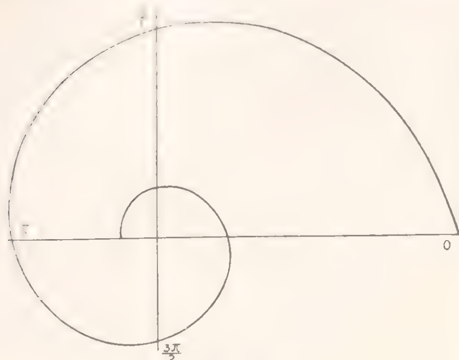


Fig. 13.

Bd. II, Abschn. VI, Kap. 4 bis 6). Erwähnt sei ferner, daß man zu der Darstellung in Polarkoordinaten auch die Aufzeichnung von Vektoren durch Strecken von bestimmter Länge und Richtung rechnen kann. Was graphische Zusammensetzung und Zerlegung von Vektoren betrifft, so sei auf Lehrbücher der Vektoranalysis und graphischen Statik verwiesen (vgl. auch den Artikel „Physikalische Größen").

2. Darstellung von Vorgängen, die von 2 Komponenten abhängen. 2a) Methode der Schnittkurven. *α*) Bezifferter Grundriß. Sollen nun weiter Beobachtungen von Vorgängen dargestellt werden, die von zwei Komponenten abhängen — d. h. handelt es sich, mathematisch gesprochen, um Gleichungen zwischen drei Variablen —, so kann man sich dieselben räumlich aufgezeichnet denken. Dabei wird man die beiden Komponenten zu kartesischen Koordinaten der Ebene machen und senkrecht dazu die Beobachtungen auftragen. Die Endpunkte aller dieser Senkrechten werden auf einer Fläche im Raum liegen und es kommt darauf an, diese Fläche passend zeichnerisch darzustellen. An und für sich könnte man dazu irgendeine der Projektionsarten der darstellenden Geometrie nehmen; doch wählt man als praktischste Darstellungsart fast stets den bezifferten Grundriß. Man schneidet die Fläche durch zum Grundriß, in dem die Komponenten aufgetragen sind, parallele Ebenen in bestimmter Höhe, zeichnet die Schnittkurven im Grundriß ein und setzt als Ziffer die zugehörigen Höhen daran. Um ein übersichtliches Bild zu erhalten, nimmt man natürlich die Schnittebenen in gleichen Abständen und wählt für ihre Höhen möglichst runde Zahlen. Je dichter an einer Stelle diese Höhenlinien liegen, desto stärker ist hier die Veränderung der beobachteten Größe. In der Kartenprojektion ist die Art der Darstellung durch Höhenlinien ganz gebräuchlich. Die Figur 14 gibt eine Dar-

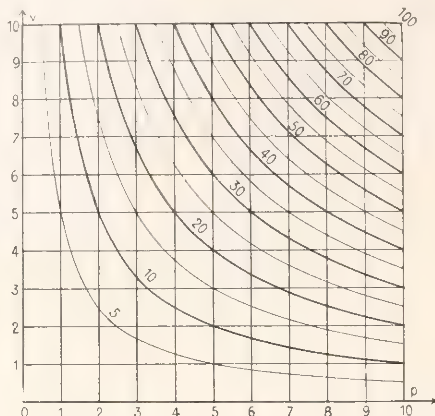


Fig. 14.

stellung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes $p \cdot v = c$; p und v sind dabei als unabhängige, c als abhängige Variable betrachtet. Hat man zu einem Volumen v den zugehörigen Druck p festgelegt, so kann man daraus c finden. Alle anderen Werte p und v sind für diese Gasmasse, falls sich die Temperatur nicht ändert, durch die so gefundene c-Kurve bestimmt. Die c-Kurven sind Hyperbeln. Man sieht aus der Figur, wie man durch stärkeres und schwächeres Ausziehen der Kurven eine solche Darstellung übersichtlicher machen kann. Natürlich kann man die Kurven nicht allzu dicht zeichnen, erhält man einen Wert c, dessen Kurve nicht eingezeichnet ist, so kann man durch Interpolation nach Augenmaß diese leicht zwischen die vorhandenen einzeichnen oder sich eingezeichnet denken. Blätter, wie die in Figur 14 u. f. dargestellten, werden auch als graphische Multiplikationstafeln benutzt.

β) Mehrfache Bezifferung. Liegt für irgendein Gesetz ein solches Blatt, das für einen bestimmten Wertebereich gilt, fertig vor, so beherrscht man damit häufig noch andere Bereiche der Variablen. Wenn man z. B. in Fig. 14 den Parallelen zur x-Achse statt der Werte $v = 0$ bis 10 die Werte 0, 10, 20 . . . 100 zuordnet und entsprechend die Werte von c mit 10 multipliziert, so gilt die Tafel jetzt für Werte

$$0 < v < 100; \quad 0 < p < 10; \quad 0 < c < 1000;$$

genau so kann man dieselbe Zeichnung benutzen für Bereiche

$0<v<10;\ 0<p<100;\ 0<c<1000$
$0<v<100;\ 0<p<100;\ 0<c<10000$

usw. Durch mehrfache Bezifferung der Kurven vermag man also bisweilen den Bereich, für welchen eine Zeichnung angefertigt ist, zu erweitern. In welcher Weise die verschiedenen Bezifferungen zu wählen sind, ist abhängig von dem dargestellten Gesetz. Beim Gebrauch des Blattes wählt man natürlich die Bezifferungsgruppe immer so, daß man die größte, mit der Zeichnung mögliche Genauigkeit erreicht.

γ) Aufzeichnung von Beobachtungen. Die Darstellung im bezifferten Grundriß läßt sich auch sehr gut zur Aufzeichnung von Beobachtungen verwenden. Das zeigen z. B. die Wetterkarten, in denen der Luftdruck als Funktion der geographischen Länge und Breite aufgetragen ist. Man verfährt da so, daß man die Funktion für irgendwelche Punkte beobachtet und einträgt; dann stellt man durch Interpolation zwischen den so erhaltenen Punkten fest, wo die Funktion runde Werte annimmt, trägt diese Punkte ein und verbindet die gleich bezifferten durch Höhenkurven. Braucht die Darstellung nicht sehr genau zu sein, so kann man annehmen, die Funktion variiere längs der geraden Verbindungslinie zweier Punkte im Grundriß linear. Soll die Darstellung genauer sein, so ordnet man die Punkte längs bestimmter, stetig gekrümmter Kurven an, trägt die beobachteten Werte in einer Hilfszeichnung als Funktion der Bogenlänge auf, legt durch die gefundenen Punkte eine Kurve und schneidet diese durch Höhenlinien. Die Abszissen der Schnittpunkte überträgt man dann nebst der zugehörenden Höhenziffer wieder in die ursprüngliche Figur. Hat man das für eine Reihe von Kurven getan, so legt man eine möglichst glatte Kurve als Höhenlinie durch die gefundenen Punkte, die natürlich dazu genügend dicht liegen müssen. Kann man bei der Beobachtung die Komponenten willkürlich verändern, so verfährt man am besten so, daß man zunächst einmal die eine derselben, etwa y, unverändert läßt und nur die andere, also x, variiert; man kann so für eine Parallele zur x-Achse Punkte finden, die runden Bezifferungen entsprechen, dann gibt man y einen anderen Wert und verfährt genau so usw.

In etwas anderer Form pflegt man Beobachtungen, die sich auf ternäre Gemische beziehen, aufzuzeichnen. Auch hier hat man im Grundriß zwei Variable aufzutragen, nämlich das Mischungsverhältnis der ersten zur dritten und der zweiten zur dritten Substanz. Doch wählt man hier meist nicht gewöhnliche kartesische, sondern sogenannte baryzentrische Koordinaten, wo dann die ganze Darstellung das innere eines — meist gleichseitig gewählten — Dreiecks ausfüllt. Einzelheiten findet man z. B. in den Aufsätzen von Jänecke, Zeitschrift für anorganische Chemie 1906 (S. 132 bis 159) 1907, Kali 1911, 1912 usw.

δ) Anamorphose. Soll man für ein gegebenes Gesetz ein Rechenblatt, ein sogenanntes Nomogramm herstellen, so kommt es darauf an, x und y so in die Gleichung als Variable einzuführen, das die Kurven sich möglichst leicht zeichnen lassen. Für welche der Variablen man x und y einführt, ist dabei ganz gleichgültig, da ja alle drei durch die Gleichung verbundenen Größen für die Zeichnung gleichwertig sind. Die Kurven, die am bequemsten zu zeichnen sind, sind der Kreis und vor allem die Gerade. Man sucht daher x und y so in die Gleichung einzuführen, daß diese die Form der Gleichung eines Kreises oder einer Geraden annimmt, z. B. würde man in der oben erwähnten Gleichung $p.v = c$; $p = x$ und $c = y$ setzen können und erhielte $x.v = y$. Die Höhenlinien $v = \text{const.}$ werden dann Gerade durch den Nullpunkt (vgl. Figur 15).

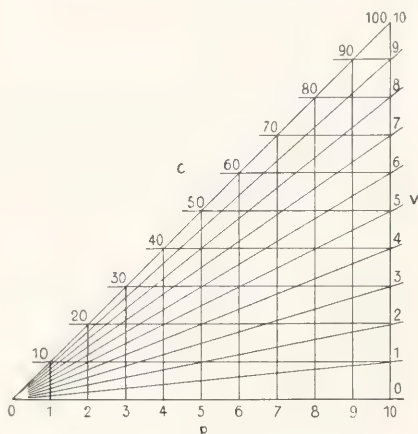


Fig. 15.

Um zu erreichen, daß die Höhenlinien Gerade werden, wählt man auch wohl auf der x- und y-Achse ungleichmäßige Skalen, so ist z. B. in Figur 16 $p = x$, $v = \frac{10}{y}$ gesetzt, so daß aus $p.v = c$ die Gleichung $\frac{10x}{y} = c$ entsteht. Auch hier erhält man als Kurven ein Strahlenbüschel durch den Nullpunkt. Die Wahl einer der verschiedenen Möglichkeiten wird durch das Gebiet bestimmt, in dem man die größte Genauigkeit erreichen will. Sehr häufig erhält man auch eine Vereinfachung der Kurven, wenn man die Gleichung logarithmiert und auf der x- und y-Achse logarithmische Skalen benutzt (1c) also hier $x = \lg p$, $y = \lg v$ setzt, wie das in Figur 17 geschehen ist. Zugleich hat man damit den Vorteil, daß der relative Ab-

lesungsfehler für alle Werte etwa derselbe sein wird.

Ganz allgemein ist das Prinzip dieser Art der Darstellung das folgende: alle Glei-

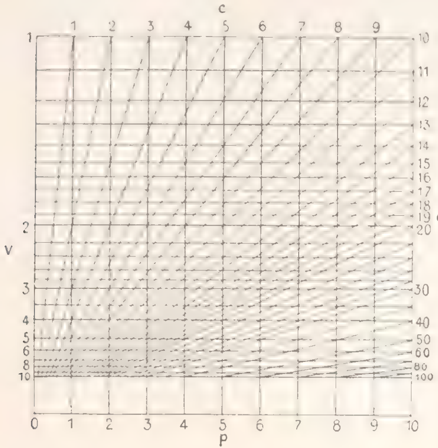


Fig. 16.

chungen zwischen drei Variablen können durch drei bezifferte Kurvenscharen dargestellt werden, deren zwei willkürlich gewählt werden können. Drei Kurven, von denen jede einer der drei Scharen angehören muß, geben zusammengehörige Werte der Variablen, wenn

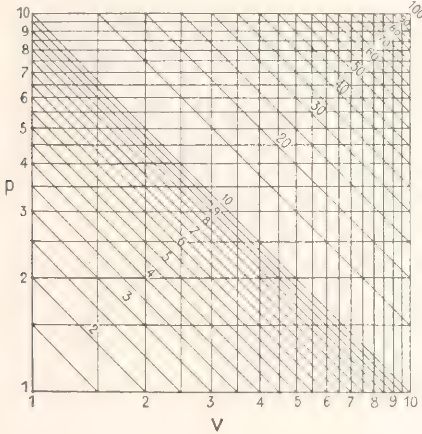


Fig. 17.

sie sich in einem Punkte schneiden. Diese Kurvenscharen kann man nun irgendwie transformieren, sie geben immer noch ein Bild der Gleichung, wenn dabei nur die Schnittpunkte entsprechender Kurven erhalten bleiben. Eine solche Umformung, die auch rein zeichnerisch vorgenommen werden kann, bezeichnet man nach Lalanne als Anamorphose. Man wendet sie an, um als Kurven Gerade oder Kreise zu erhalten, oder bisweilen auch um ein zu spitzwinkeliges Schneiden der Kurven zu vermeiden, was die Genauigkeit der Ablesung beeinträchtigen würde.

ε) Geradlinige Nomogramme. Besonders wichtig sind ihrer bequemen Herstellung wegen die geradlinigen Nomogramme. Jede Gleichung zwischen drei Variablen α_1, α_2, α_3 von der Form

$$f_1(\alpha_1) . f_3(\alpha_3) + f_2(\alpha_2)\varphi_3(\alpha_3) + \psi_3(\alpha_3) = 0$$

liefert ein solches, wenn man

$$x = l_1 f_1(\alpha_1) \qquad y = l_2 f_2(\alpha_2)$$

setzt, wenn man also bestimmte Funktionalmaßstäbe für x und y einführt. Speziell liefern Gleichungen der Form

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3)$$

parallele Gerade und

$$f_1(\alpha_1) . f_3(\alpha_3) = f_2(\alpha_2)$$

Strahlenbüschel mit dem Nullpunkt als Träger. Durch Logarithmieren erhält man allerdings auch hier eine Gleichung, die durch parallele Gerade dargestellt wird.

Auf diese nur parallele Gerade enthaltenden Nomogramme, die sehr häufig vorkommen, will ich noch etwas näher eingehen. In einem derartigen Nomogramm braucht man nämlich die Linien gar nicht auszuziehen, sondern es genügt, wenn man für die drei

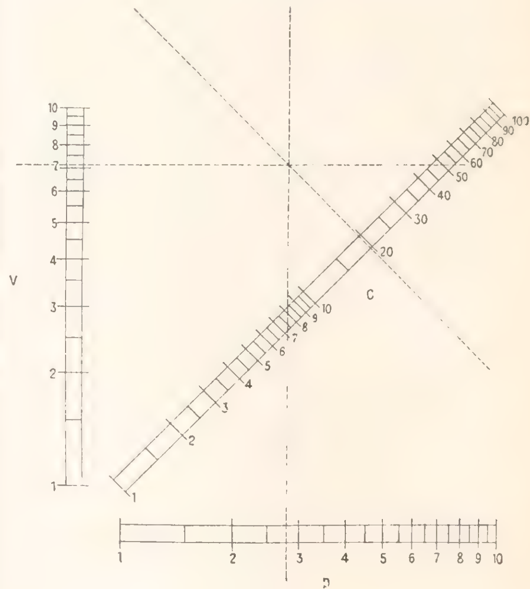


Fig. 18.

Variablen drei Skalen zeichnet. Die Ablesung erfolgt dann mittels eines Transparentes. Figur 18 zeigt die drei der vorhergehenden Figur entsprechenden Skalen und durch

die gestrichelten Linien ist das Transparent angedeutet. Dasselbe besteht etwa aus einem Blatt Gelatine, auf das diese drei Linien eingezeichnet sind; es wird mittels an den Rand angelegter Lineale so verschoben, daß diese drei Linien sich immer parallel bleiben. Sind z. B. c = 19,5 und p = 2,75 gegeben, so stellt man zunächst die senkrecht zur p-Skala laufende Linie des Transparentes auf den gegebenen p-Wert ein, darauf durch Verschiebung parallel zur v-Skala, die zur c-Skala senkrechte Linie auf den gegebenen c-Wert; wie man sich an der Hand von Figur 18 überzeugt, schneidet dann die dritte Linie des Transparentes auf der v-Skala den zugehörigen Wert v = 7,1 heraus.

ζ) Hexagonale Nomogramme. Die Figur 18 hat insofern noch etwas Spezielles, als die p- und v-Skala zwar dieselbe Maßeinheit haben, die c-Skala aber eine Ausnahmestellung einnimmt. Wenn ich auch auf die Bestimmung der Maßeinheiten im einzelnen hier nicht eingehen will, so sei doch erwähnt, daß man für alle drei Skalen dieselben Maßeinheiten erhält, wenn sie sich unter Winkeln von 60° schneiden, wie das Figur 19 andeutet. Alle drei Skalen sind dort

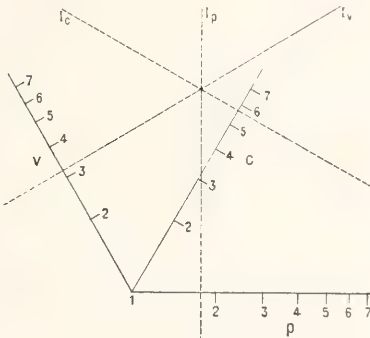


Fig. 19.

vollkommen gleichwertig. Derartige Darstellungen bezeichnet man als hexagonale Nomogramme. Das Transparent dazu trägt drei sich unter Winkeln von 60° schneidende Gerade und hat am besten die Form eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Seiten senkrecht zu den Transparentlinien stehen, um die Lineale zur Parallelverschiebung bequem anlegen zu können. Da es sich bei diesen Nomogrammen ja nur um parallele Linien handelt, so kann man die Skalen parallel mit sich irgendwie verschieben, wie das Figur 20 zeigt, wo die drei Skalen A_1B_1, A_2B_2 und A_3B_3 so nach $A_1^0B_1^0$, $A_2^0B_2^0$ und $A_3^0B_3^0$ verschoben sind. daß sie auf den Seiten des strichpunktierten gleichseitigen Dreiecks liegen. Eine geringe Verschiebung der Maßstäbe ist übrigens schon in Figur 18 vorgenommen. Wie sich die Gleichung p.v = c in dieser Form darstellt, zeigt Figur 21.

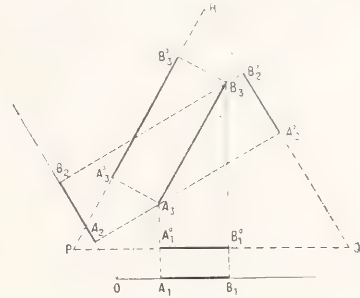


Fig. 20.

Als Transparent dazu sind, wie oben erwähnt, drei sich unter einem Winkel von 60° schneidende Gerade nötig.

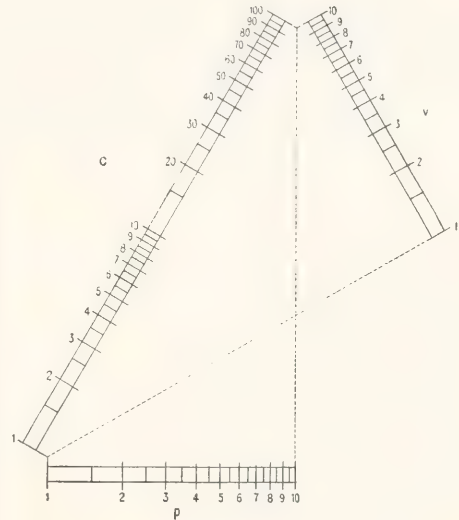


Fig. 21.

2b) Methode der fluchtrechten Punkte. In den letzten Nomogrammen kommen nur gerade Linien vor. Nun kann man bekanntlich solche Figuren durch eine sogenannte duale Transformation so umformen, daß jeder Geraden ein Punkt und jedem Punkt eine Gerade entspricht. Statt der Tatsache, daß sich drei entsprechende Gerade in einem Punkt schneiden, hat man dann die, daß drei entsprechende Punkte auf einer Geraden liegen, daß sie also fluchtrecht sind. Darstellungen dieser Art bezeichnet man daher kurz als fluchtrechte Nomogramme. Bei Betrachtung derselben wollen wir hier ganz elementar vorgehen.

α) Parallelkoordinaten. Es sei in Figur 22 OX und OY ein Koordinatensystem, in dem ein Punkt R die Koordinaten

$$x = \varphi_3(\alpha_3) \qquad y = f_3(\alpha_3)$$

hat. Im Abstande δ sind auf beiden Seiten der Y-Achse zu dieser Parallele gezogen, die die X-Achse in A_1 und B_1, die Parallele zur

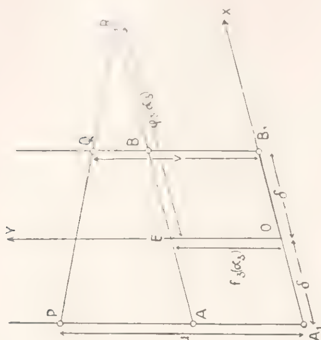


Fig. 22.

X-Achse durch R in A und B schneiden. Ferner sei durch R eine **beliebige Gerade** gezogen, die die beiden Parallelen in P und Q schneidet. Man bezeichnet dann $A_1P = u$ und $B_1Q = v$ als **Parallelkoordinaten der Geraden**. Nun besteht die Proportion

$$AP:BQ = AR:BR$$

oder

$$(u - f_3(\alpha_3)) : (v - f_3(\alpha_3)) = (\varphi_3(\alpha_3) + \delta) : (\varphi_3(\alpha_3) - \delta)$$

ausmultipliziert und geordnet, wird das

$$u(\varphi_3(\alpha_3) - \delta) - v(\varphi_3(\alpha_3) + \delta) + 2\delta f_3(\alpha_3) = 0.$$

Falls irgend welche Werte u, v dieser Gleichung genügen, so geht die die Gleichung darstellende Gerade durch den Punkt R; man bezeichnet daher diese Gleichung als **Gleichung eines Punktes R in Parallelkoordinaten uv.** Man sieht nun leicht, daß man jeder Gleichung

$$u\Phi_3(\alpha_3) + v\Psi_3(\alpha_3) + F_3(\alpha_3) = 0$$

die obige Form geben kann. Setzt man darin $u = F_1(\alpha_1)$, $v = F_2(\alpha_2)$, so kann man also auf diese Weise Nomogramme der Gleichung

$$F_1(\alpha_1)\Phi_3(\alpha_3) + F_2(\alpha_2)\Psi_3(\alpha_3) + F_3(\alpha_3) = 0$$

erhalten, bei denen die Werte von $\alpha_1\alpha_2$ auf den beiden Parallelen zur Y-Achse liegen, während α_3 auf der durch diese beiden Punkte bestimmten Geraden liegt. Einzelne Nomogramme werden das genauer verdeutlichen.

β) **Verschiedene Arten fluchtrechter Nomogramme.** Wenn man von der Gleichung

$$u(\varphi_3(\alpha_3) - \delta) - v(\varphi_3(\alpha_3) + \delta) + 2\delta f_3(\alpha_3) = 0$$

ausgeht, so sieht man zunächst einmal sofort aus Figur 22, daß, wenn $\varphi_3(\alpha_3)$ eine Konstante $\varkappa$ ist, alle der Gleichung genügenden Punkte R auf einer Geraden liegen, die parallel zu den u- und v-Skalen läuft und deren Entfernungen von diesen sich wie $\varkappa + \delta : \varkappa - \delta$ verhalten. Man hat also dann **Nomogramme mit drei parallelen Skalen**, durch die Gleichungen der Form

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) + f_3(\alpha_3) = 0$$

darstellbar sind. Setzt man hierin

$$u = l_1 f_1(a_1), \quad v = l_2 f_2(\alpha_2)$$

so wird die Gleichung

$$\frac{u}{l_1} + \frac{v}{l_2} + f_3\alpha_3 = 0.$$

Trägt man dann auf der dritten Parallelen $w = l_3 f_3(\alpha_3)$ ab, so muß zwischen den drei Maßstäben die Relation bestehen

$$\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \frac{1}{l_3} = 0,$$

während die Abstände der Skalen 13 zu 23 sich wie $l_1 : l_2$ verhalten. Figur 23

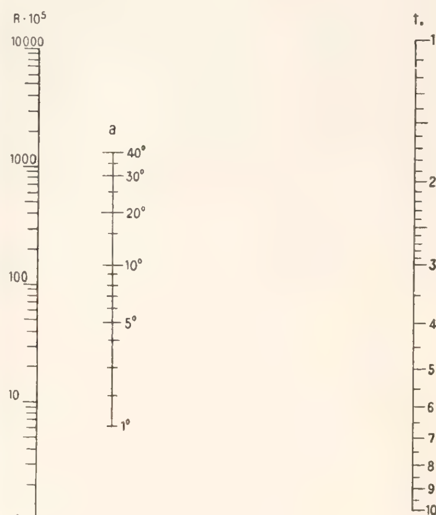


Fig. 23.

gibt ein Beispiel für diesen Fall. Um die Schwingungsdauer eines Pendels oder einer Magnetnadel mit endlicher Amplitude α auf die bei verschwindend kleiner Amplitude zu reduzieren, hat man von der gemessenen Schwingungsdauer t das Glied

$$R - t(\tfrac{1}{4}\sin^2 \tfrac{1}{4}\alpha + \tfrac{5}{64}\sin^4 \tfrac{1}{4}\alpha \ldots) = 0$$

abzuziehen. Das gibt logarithmiert

$$\log R - \log t - \log (\tfrac{1}{4}\sin^2 \tfrac{1}{2}\alpha + \tfrac{5}{34}\sin^4 \tfrac{1}{4}\alpha \ldots) = 0$$

setzt man nun

$$\alpha_1 = R, \quad \alpha_2 = t, \quad \alpha_3 = \alpha$$

und wählt, um passende Maßstäbe zu erhalten

$$u = 3\tfrac{1}{8}\log R$$
$$v = -12\tfrac{1}{2}\log t$$
$$w = 2\tfrac{1}{2}\log(\tfrac{1}{4}\sin^2 \tfrac{1}{2}\alpha + \tfrac{5}{64}\sin^4 \tfrac{1}{4}\alpha + \ldots)$$

so sieht man, daß man eine Gleichung von obiger Form erhält. Die Längen sind in $\tfrac{1}{2}$ cm aufgetragen. Dabei ist die Skala für t von

oben nach unten abgetragen, damit die für a zwischen den beiden für R und t liegt. Auf die Wahl der Maßstäbe kann ich hier ebensowenig eingehen, wie auf die Art der praktischsten Anfertigung der Nomogramme in einzelnen Fällen. Erwähnt sei nur, daß man bei der Wahl der Maßstäbe darauf zu achten hat, daß die Fluchtgerade selbst in den extremsten Lagen die Skalen nicht unter zu spitzem Winkel schneidet.

Eine andere, häufig verwandte Form der fluchtrechten Nomogramme hat zwei parallele Skalen, während die dritte zwar geradlinig, aber irgendwie zu den beiden anderen geneigt ist. Rechnet man von dieser dritten Geraden aus die u und v, so sieht man aus Figur 22, daß $f_3(\alpha_3) = 0$ ist. Die Gleichung nimmt daher die Form an

$$u = \frac{v\,\varphi_3(\alpha_3) + \delta}{\varphi_3(\alpha_3) - \delta}$$

Diese Art der Darstellung ist also auf Gleichungen

$$F_1(\alpha_1) . F_2(\alpha_2) = F_3(\alpha_3)$$

anwendbar. Setzt man

$$u = l_1 F_1(\alpha_1) \qquad v = l_2 F_2(\alpha_2),$$

so wird

$$u = v \frac{l_1}{l_2} F_3(\alpha_3).$$

Wie man leicht findet, ist daher auf der dritten Geraden

$$\varphi_3(\alpha_3) = \delta \frac{l_2 F_3(\alpha_3) - l_1}{l_2 F_3(\alpha_3) + l_1}$$

als Skala abzutragen. Ein Beispiel entnehme ich den Büchern von d'Ocagne (s. Literatur), denen auch mehrere andere hier gegebene Beispiele entnommen sind. Bezeichnet man mit ε die Korrektion, die von dem bei t Grad abgelesenen Barometerstand p abzuziehen ist, um ihn auf 0 Grad zu reduzieren, so gilt die Formel

$$\varepsilon = 0{,}00016\, p . t,$$

die in der Form

$$0{,}00016\, p - \frac{\varepsilon}{t} = 0$$

geschrieben werden kann. In Figur 24 ist

$$u = 104 . 0{,}00016\, p$$
$$v = -\varepsilon$$

gesetzt und die Skalen soweit gezeichnet.

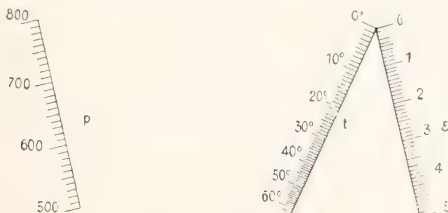


Fig. 24.

wie sie für den Gebrauch in Betracht kommen: p und ε sind dabei in mm angegeben.

Sind in der allgemeinen Gleichung

$$f_1(\alpha_1)(\varphi_3(\alpha_3) - \delta) + f_2(\alpha_2)(\varphi_3(\alpha_3) + \delta) + 2\delta f_3(\alpha_3) = 0$$

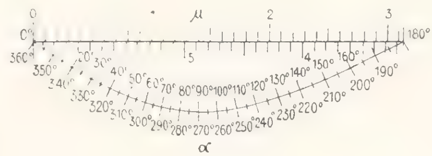
die Funktionen von α_3 nicht linear, so erhält man für α_3 irgendeine krummlinige Skala, während man für α_1 und α_2 wieder zwei einander parallele Skalen hat. Auch hier mag ein den Büchern von d'Ocagne entnommenes Beispiel stehen. Bezeichnet man mit μ die mittlere, mit α die exzentrische Anomalie einer Planetenbahn, beide in Bogenmaß gemessen, und ist e die Exzentrizität, so gilt die Keplersche Gleichung

$$\alpha - e \sin \alpha = \mu$$

Damit man ungefähr gleichgroße Skalen für u und v erhält, setzt man

$$u = \mu \qquad v = 8\, e.$$

Wie die Konstruktion der gekrümmten Skala leicht durchgeführt werden kann, soll hier nicht erörtert werden. In dem in Figur 25





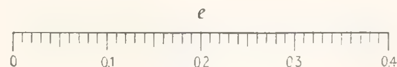


Fig. 25.

gegebenen Nomogramm gehören die unteren und die oberen Werte der Skalen für α und μ zusammen. Soll das Nomogramm wirklich brauchbare erste Annäherungen für die Lösung obiger Gleichung geben, so muß es allerdings in genügender Größe ausgeführt werden.

Auf Nomogramme mit drei beliebig gekrümmten Skalen — insbesondere kommen hier Skalen auf Kegelschnitten in Betracht — möchte ich hier nicht eingehen, verweise vielmehr auf die am Schluß angegebene Literatur. Nur sei erwähnt, daß allgemeine Gleichungen der Form

$$\begin{vmatrix} \varphi_1(\alpha_1) & \psi_1(\alpha_1) & f_1(\alpha_1) \\ \varphi_2(\alpha_2) & \psi_2(\alpha_2) & f_2(\alpha_2) \\ \varphi_3(\alpha_3) & \psi_3(\alpha_3) & f_3(\alpha_3) \end{vmatrix} = 0$$

sich durch diese Methode darstellen lassen, denn da

$$u\varphi_1(\alpha_1) + v\psi_1(\alpha_1) + f_1(\alpha_1) = 0$$

die Gleichung eines Punktes in Parallelkoordinaten ist, so stellt obige Determinante die Bedingung dafür dar, daß drei Punkte auf einer Geraden liegen. Hierher gehört der bisweilen vorkommender Fall, daß man drei zwar geradlinige Skalen hat, die aber irgendwelche Winkel miteinander bilden. Dieser Fall läßt sich aus dem Satz des Menelaos ableiten, nach dem für nebenstehende Figur 26 gilt

$$\frac{AP}{CP}\cdot\frac{CQ}{BQ}\cdot\frac{BR}{AR} = 1$$

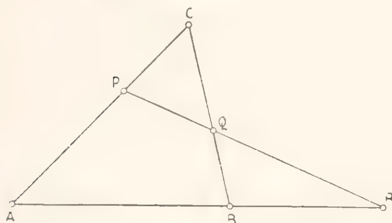


Fig. 26.

bringt man nun auf AC, BC und AB derartig Skalen an, daß

$$\frac{AP}{CP} = f_1(\alpha_1);\quad \frac{CQ}{BQ} = f_2(\alpha_2) \text{ und } \frac{BR}{AR} = \frac{1}{f_3(\alpha_3)}$$

ist, schreibt an die gefundenen Punkte die α-Werte an und führt oben diese Werte ein, so erhält man eine Darstellung der Gleichung

$$f_1(\alpha_1) \cdot f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3),$$

wo die f irgendwelche Funktionen der α sein können. Mittels eines Lineals oder eines gespannten Fadens vermag man also auch hier zu zwei gegebenen Werten α_1 und α_2 den zugehörigen Wert α_3 finden. Ein Beispiel dieser Art der Darstellung zeigt Figur 27. Bezeichnet man den Brechungsindex mit n, die Dichte mit d, so gilt für das spezifische Brechungsvermögen

$$R = \frac{1}{d}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

In Figur 27 ist gesetzt

$$f_1(\alpha_1) = \frac{1}{4}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

$$f_2(\alpha_2) = \frac{2}{5}\,d$$

$$f_3(\alpha_3) = \frac{R}{10}$$

Die Faktoren sind wie bei verschiedenen der vorhergehenden Nomogramme beigefügt, um der Zeichnung bequeme Dimensionen zu geben.

γ) Darstellung von Beobachtungen. Erwähnt sei schließlich noch, daß sich die Darstellung durch fluchtrechte Punkte auch zur Aufzeichnung von Beobachtungen eignet,

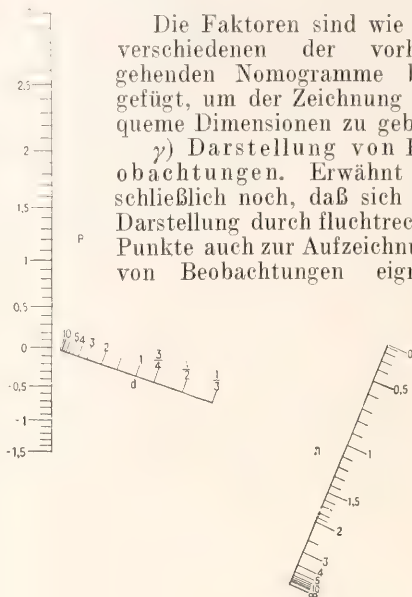


Fig. 27.

wenn man weiß, daß der Vorgang einem Gesetz der Form

$$f_1(\alpha_1)\varphi_3(\alpha_3) + f_2(\alpha_2)\psi_3(\alpha_3) + f_3(\alpha_3) = 0$$

folgt, oder wenn er durch ein solches Gesetz angenähert werden soll. Durch den Versuch wird man eine große Zahl zusammengehöriger Werte α_1, α_2, α_3 festlegen. Man wird dann in irgendwelchem Maßstab $f_1(\alpha_1)$ und $f_2(\alpha_2)$ auf zwei parallelen Skalen auftragen und wird, da man für jeden Punkt α_3 mehrere Wertepaare α_1 α_2 haben muß, alle dadurch festgelegten Geraden einzeichnen. Wären die Werte genau und folgte der Vorgang einem Gesetze obiger Form, so würden sich alle demselben Wert α_3 entsprechenden Geraden in einem Punkt schneiden. In Wirklichkeit wird das nur angenähert der Fall sein und man hat daher einen Punkt auszuwählen, der allen Geraden möglichst nahe liegt. So werden möglichst viel Punkte der Skala für a_3 festgelegt, eine Kurve möglichst glatt durch die gefundenen Punkte hindurchgezogen und durch Interpolation mit einer Skala versehen. Aus dieser Darstellung — insbesondere, wenn α_3 eine geradlinige Skala hat — vermag man dann die Form der in

der Gleichung auftretenden Funktionen zu bestimmen. Beispiele dafür finden sich in dem Traité de Nomographie von d'Ocagne.

3. Darstellung von Vorgängen, die von mehr als zwei Komponenten abhängen. 3a) Kombinierte fluchtrechte Nomogramme. Um Vorgänge, die von drei und mehr Komponenten abhängen, d. h. also um Gleichungen zwischen vier und mehr Variablen darzustellen, kann man die beiden im vorigen Abschnitt besprochenen Methoden erweitern. Wir beschäftigen uns zunächst mit den Rechentafeln mit fluchtrechten Punkten. Haben wir z. B. eine Gleichung

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) + f_3(\alpha_3) + f_4(\alpha_4) = 0,$$

so läßt sich diese in zwei Gleichungen zerlegen

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) = \sigma$$
$$- f_3(\alpha_3) - f_4(\alpha_4) = \sigma.$$

Jede der Gleichungen läßt sich durch ein Nomogramm mit fluchtrechten Punkten darstellen und zwar läßt sich die Skala der σ für beide gemeinsam wählen. Die Skalen für $\alpha_1 \alpha_2$ legt man dann auf die eine, die für $\alpha_3 \alpha_4$ auf die andere Seite der Skala für σ, oder man kann auch, wenn man Platz sparen will, alle vier Skalen auf eine Seite der σ-Skala legen. Mit Hilfe der gegebenen Werte α_1, α_2 bestimmt man dann den fluchtrechten Wert von σ, die durch diesen und den gegebenen Wert α_3 gelegte Gerade schneidet auf der vierten Skala den zugehörigen Wert α_4 aus. Man brauchte, wie man sieht, auf der σ-Linie gar keine Skala anzubringen, da man die Fluchtlinie nur um einen Punkt dieser Skala zu drehen braucht. Immerhin ist es praktisch, um sich diesen Drehpunkt merken zu können, irgendeine ganz beliebige Skala auf dieser Geraden anzubringen. Die Ausführung eines solchen Nomogrammes zeigt Figur 28. Bezeichnet man mit Emden (Grundlagen der Ballonführung, Leipzig 1910) die Tragkraft eines Ballons in kg mit G, sein Volumen in cbm mit V, die Tragkraft eines cbm des Gases bei normalem Barometerstand in kg mit T und die Normalhöhe mit n, so gilt für eine Temperatur von 0° die Gleichung

$$G = \frac{VT}{n}.$$

Die Höhenzahl n ist darin $\frac{b_h}{b_a} = e^{\frac{h_a - h_h}{8000}}$ wo b_a der Barometerstand in der Höhe h_a ist. Logarithmiert man die Gleichung, so wird

$$\log G - \log V - \log T + \frac{h_a - h_h}{18400} = 0.$$

Diese Gleichung kann man dann zerlegen in

$$\log G + \frac{h_a - h_h}{18400} - \log T_0 = \log Vr$$

$$\log V + \log \frac{T}{T_0} = \log Vr$$

Die Normaltragkraft T_0 ist in der Figur zu 0,7 kg angenommen. Die Skala V_r hätte, wie oben erwähnt, fehlen können.

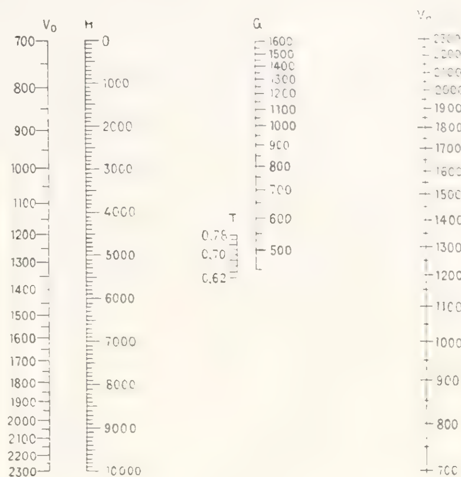


Fig. 28.

Da derartige Nomogramme nichts anderes als zwei kombinierte fluchtrechte Rechentafeln sind, so sieht man nach dem oben erwähnten ($2b\beta$), daß alle Gleichungen, die durch Elimination von α aus den beiden Gleichungen

$$\begin{vmatrix} f_1(\alpha_1) & \varphi_1(\alpha_1) & \psi_1(\alpha_1) \\ f_2(\alpha_2) & \varphi_2(\alpha_2) & \psi_2(\alpha_2) \\ f(\alpha) & \varphi(\alpha) & \psi(\alpha) \end{vmatrix} = 0$$

und

$$\begin{vmatrix} f_3(\alpha_3) & \varphi_3(\alpha_3) & \psi_3(\alpha_3) \\ f_4(\alpha_4) & \varphi_4(\alpha_4) & \psi_4(\alpha_4) \\ f(\alpha) & \varphi(\alpha) & \psi(\alpha) \end{vmatrix} = 0$$

entstehen, sich auf diese Art darstellen lassen. Ferner sieht man sofort, daß diese Methode sich noch weiter verallgemeinern läßt; hat man z. B. eine Gleichung

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) + \ldots + f_n(\alpha_n) = 0,$$

so kann man dieselbe zerlegen in

$$\begin{aligned} f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) &= \sigma_1 \\ \sigma_1 + f_3(\alpha_3) &= \sigma_2 \\ \sigma_2 + f_4(\alpha_4) &= \sigma_3 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \sigma_{n-3} + f_{n-1}(\alpha_{n-1}) &= - f_n(\alpha_n) \end{aligned}$$

Man braucht also nur n—2 gewöhnliche fluchtrechte Nomogramme mittels der Drehpunktsgeraden miteinander zu koppeln.

3b) Kombinierte Schnittkurvennomogramme. Wie die fluchtrechten Nomogramme, so lassen sich auch die kartesischen Rechentafeln aneinander kuppeln

und zwar läßt sich durch Kombination zweier kartesischer Nomogramme ganz allgemein eine Gleichung

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = 0$$

darstellen, die durch Elimination von α aus zwei Gleichungen

$$f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha) = 0 \text{ und } \varphi\,(\alpha_3, \alpha_4, \alpha) = 0$$

entstanden ist. Man zeichnet zunächst für $f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha) = 0$ in gewöhnlicher Art eine Rechentafel (2a). Da dazu, wie wir gesehen haben, zwei der Kurvenscharen beliebig gewählt werden können, so können wir wenigstens für die Kurven $\alpha = \text{const}$ eine bestimmte Kurvenschar, etwa zur X-Achse parallele Gerade, vorschreiben. Neben diesem Nomogramm wird ein zweites für die Gleichung $\varphi(\alpha_3 \alpha_4 \alpha) = 0$ so konstruiert, daß man dieselbe Kurvenschar $\alpha = \text{const}$ wie im ersten Nomogramm benutzt. Das Schema eines solchen Nomogrammes zeigt Figur 29.

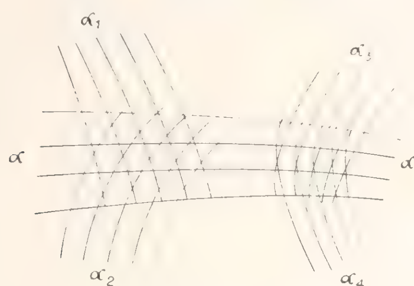


Fig. 29.

Ist etwa zu gegebenen Werten α_1, α_2, α_3 ein Wert α_4 zu bestimmen, so sucht man die zu α_1, α_2 gehörenden Kurven links auf, durch ihren Schnitt wird eine Kurve $\alpha = \text{const}$ bestimmt, die sich in dem zweiten System mit der gegebenen Kurve α_3 in einem Punkte schneidet, durch den die gesuchte Kurve α_4 geht. Figur 30 gibt wieder eine Darstellung der Gleichung $G = \frac{VT}{n}$, die wir genau wie für Figur 28 in zwei Gleichungen zerlegen. In der Zeichnung ist wie oben $H = h_a - h_b$ gesetzt. Ein ausführliches Nomogramm dieser Art findet sich in dem oben erwähnten Werk von Emden, doch ist dort die Temperatur als Variable eingeführt, während die Tragkraft des Gases konstant $T_0 = 0{,}7$ kg gewählt ist. Besser wie die Anordnung in obiger Figur würde die in Form eines hexagonalen Nomogrammes sein.

3c) Binäre Skalen. Betrachtet man nun in Figur 30 das Nomogramm aus G, H und V_r als das wesentliche, so kann man annehmen, daß die Kurven V_r mit zwei Ziffern versehen sind, nämlich mit einem Wert T und einem Wert V_0. Die Werte dieser Kurven bestimmen sich dann mittels einer sogenannten binären Skala, auf Benutzung solcher binären Skalen beruht die Ausdeh-

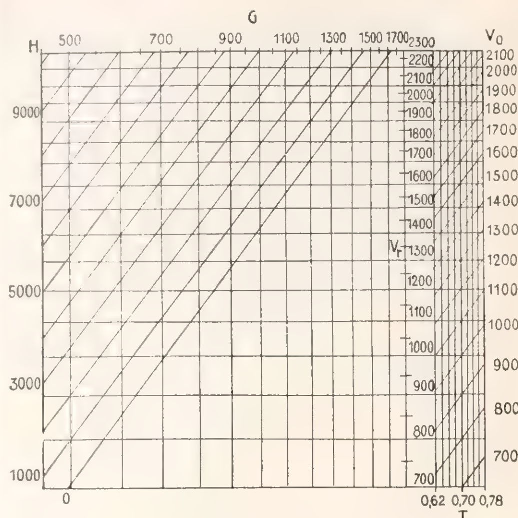


Fig. 30.

nung der Nomogramme auf Gleichungen mit mehreren Variablen. Versieht man z. B. jede der Kurvenscharen eines kartesischen Rechenblattes mit einer binären Skala, so daß jede eine Bezifferung trägt, die sich aus zwei Variablen zusammensetzt, so könnte man auf diese Art Gleichungen zwischen sechs Variablen darstellen. Das Schema einer hexagonalen Rechentafel mit binären Skalen zeigt Figur 31. Während man durch ein ge-

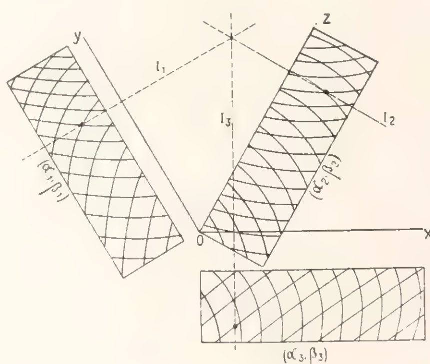


Fig. 31.

wöhnliches Nomogramm dieser Art Gleichungen der Form

$$f_1(\alpha_1) + f_2(\alpha_2) + f_3(\alpha_3) = 0$$

darstellen kann, lassen sich hier Gleichungen

$$f_1(\alpha_1, \beta_1) + f_2(\alpha_2, \beta_2) + f_3(\alpha_3, \beta_3) = 0$$

wiedergeben. Als Beispiel ist die Erweiterung der oben Figur 28, 30 benutzten Gleichung für den Fall gewählt, daß Luft und Gas die

gemeinsame Temperatur t haben. Ist α der Ausdehnungskoeffizient der Luft, so hat man die Gleichung

$$G = \frac{VT}{n}(1-\alpha t).$$

Für H ist in Figur 32 eine gewöhnliche Skala aufgetragen, während T und V zu der einen

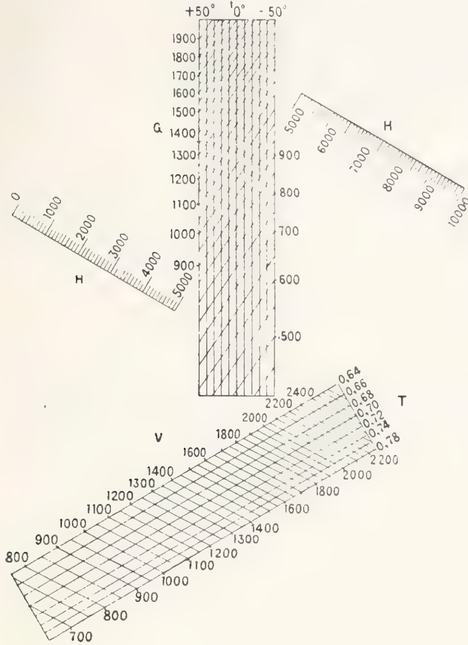


Fig. 32.

G und t zu der anderen Skala kombiniert sind. Zum Gebrauch ist natürlich ein Diapositiv mit drei sich unter 60° schneidenden Geraden nötig, die immer senkrecht zu den Skalen verschoben werden müssen, z. B. wird man den einen Strahl etwa durch das gemessene H führen, den anderen durch den Schnitt der gegebenen T- und V-Kurven, dann schneidet der dritte die gegebene t-Kurve in einem Punkte, durch den die gesuchte G-Kurve geht.

Genau wie in hexagonalen und anderen Schnittkurvennomogrammen kann man auch die Skalen eines fluchtrechten Nomogrammes mittels binärer Skalen beziffern, wie das schematisch Figur 33 andeutet. Ein derartiges Nomogramm mit parallelen Skalen würde dann ebenfalls zur Darstellung einer Gleichung der Form

$$f_1(\alpha_1\beta_1) + f_2(\alpha_2, \beta_2) + f_3(\alpha_3, \beta_3) = 0$$

verwandt werden können.

Nun ist man natürlich nicht an binäre Skalen gebunden, sondern man könnte jede der beiden Kurvenscharen einer binären Skala wieder durch eine binäre Skala beziffern, so daß man auf jeder Kurve des Schnittkurven- oder auf jedem Punkt des fluchtrechten Nomogramms vier Variable

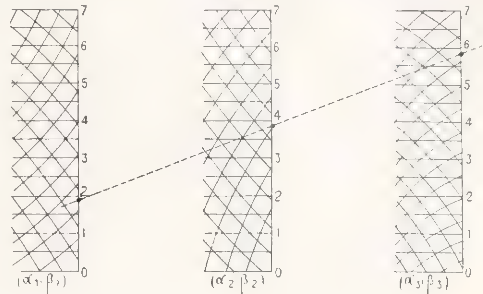


Fig. 33.

kondensiert hätte und so fort: doch würde das kaum noch praktische Bedeutung haben.

3d) Mehrfach bezifferte Punkte. Ebenso wie man doppelt bezifferte Linien benutzt, kann man auch mehrfach bezifferte Punkte verwenden. Nehmen wir wieder die oben (2bα) besprochenen Parallelkoordinaten und betrachten die Gleichung eines Punktes, unter der Annahme, daß die drei Funktionen von zwei Variablen abhängen

$$u\, f(\alpha\, \beta) + v\, \varphi\, (\alpha, \beta) + \psi\, (\alpha, \beta) = 0,$$

so erhält man für jedes konstante α und variable β eine Kurve, die sich zu einer α-Schar ordnen, ebenso erhält man für jedes konstante β und variable α eine Kurve einer zweiten β-Schar. Jeder Punkt trägt als Schnitt einer α- und β-Kurve die betreffenden Ziffern α, β. Hat man drei solche verschiedene Systeme von α- und β-Kurven konstruiert, wie das Figur 34 andeutet, so ist

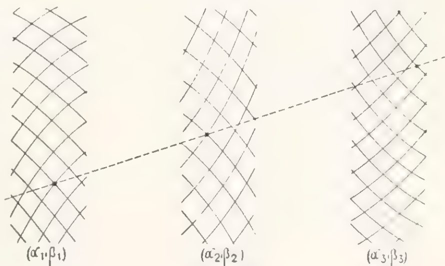


Fig. 34.

die Bedingung, daß drei Punkte auf einer Geraden liegen

$$\begin{vmatrix} f_1(\alpha_1, \beta_1) & \varphi_1(\alpha_1, \beta_1) & \psi_1(\alpha_1, \beta_1) \\ f_2(\alpha_2, \beta_2) & \varphi_2(\alpha_2, \beta_2) & \psi_2(\alpha_2, \beta_2) \\ f_3(\alpha_3, \beta_3) & \varphi_3(\alpha_3, \beta_3) & \psi_3(\alpha_3, \beta_3) \end{vmatrix} = 0.$$

Gleichungen, die sich auf diese Form bringen lassen, können also so dargestellt werden. Besonders brauchbar ist diese Methode, wenn zwei der Skalen gewöhnlicher Art sind und

nur die mittlere aus doppelt kotierten Punkten besteht. In diesem Fall, wo man eine Gleichung der Form

$$f_1(\alpha_1)\,f_2(\alpha_2, \beta_2) + f_3(\alpha_3)\,\varphi_2(\alpha_2, \beta_2) + \psi_2(\alpha_2, \beta_2) = 0$$

hat, setzt man

$$u = l_1 f_1(\alpha_1) \qquad v = l_3 f_3(\alpha_3).$$

Für u und v erhält man parallele geradlinige Skalen, während die Schar der doppelt bezifferten Punkte die Gleichung

$$\frac{u}{l_1} f_2(\alpha_2, \beta_2) + \frac{v}{l_3} \varphi_2(\alpha_2, \beta_2) + \psi_2(\alpha_2, \beta_2) = 0$$

hat. Vielfach werden in dieser Form Rechentafeln zur Lösung von Gleichungen

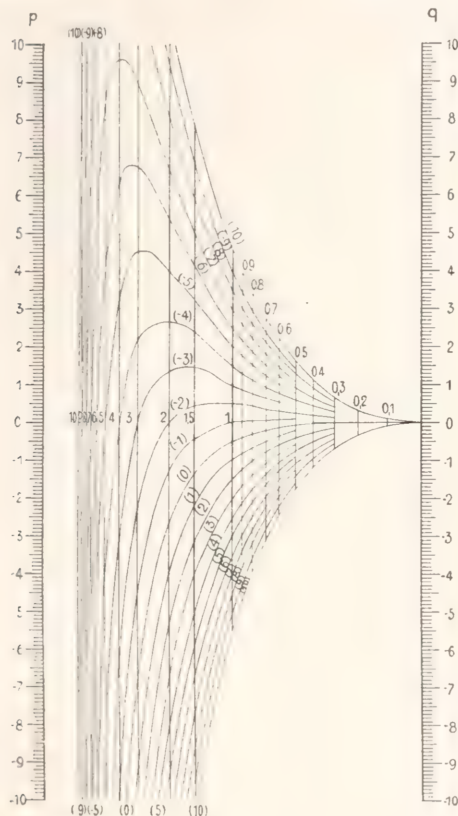


Fig. 35.

hergestellt, die vier Glieder haben. Figur 35 zeigt ein solches Nomogramm für

$$z^3 + nz^2 + pz + q = 0,$$

dort ist u = p, v = q gesetzt, so daß man für die beiden Kurvenscharen die Gleichung

$$z^3 + nz^2 + uz + v = 0$$

erhält, oder in gewöhnlichen Koordinaten

$$x = \delta\,\frac{1 - z}{1 + z} \qquad y = -\frac{z^3 + nz^2}{1 + z}$$

Kurven, die sich sehr einfach konstruieren lassen. Um nun eine Wurzel einer allgemeinen Gleichung dritten Grades zu finden, hat man ein Lineal auf die durch das p und q der Gleichung bestimmten Punkte der beiden parallelen Skalen zu legen; die Vertikale, die durch den Schnitt des Lineales mit der durch die Gleichung bestimmten n Kurve geht — die n-Werte sind eingeklammert —, gibt eine Wurzel z der Gleichung. Es sind in der Figur nur die zwischen den p- und q-Skalen liegenden positiven Wurzelwerte eingetragen. Will man auch die negativen Werte haben, so ersetzt man z durch — z und erhält die Gleichung

$$z^3 - nz^2 + pz - q = 0,$$

die, genau wie die obere behandelt, die negativen Wurzeln liefert. Hat man Werte von n, p, q, die in der Figur nicht enthalten sind, so setzt man $z = \frac{z'}{m}$ und bestimmt m so, daß die in der Gleichung

$$z'^3 + m.nz'^2 + m^2pz' + m^3q = 0$$

auftretenden Koeffizienten in der Zeichnung enthalten sind. Die hier abgedruckte Figur gibt nur das Schema einer solchen Rechentafel. Bei für den Gebrauch bestimmten größeren Tafeln sind viele der n-Kurven noch mit Skalen für z versehen, um die Wurzelwerte genauer bestimmen zu können.

3e) **Nomogramme mit beweglichen Teilen.** Zum Schluß sei noch kurz auf Nomogramme mit beweglichen Teilen hingewiesen. Der einfachste Fall ist da der, daß mehrere Skalen gegeneinander parallel verschiebbar sind. Aus Figur 36 liest man so-

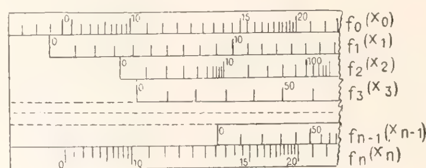


Fig. 36.

fort ab, daß es sich, falls man n—2 gegen 2 feste verschiebbare Skalen hat, um Darstellung einer Beziehung der Form

$$f_0(x_0) + f_1(x_1) + f_2(x_2) + \ldots + f_{n-1}(x_{n-1}) = f_n(x_n)$$

handelt. Das bekannteste Beispiel dieser Art ist der gebräuchliche logarithmische Rechenschieber, bei dem es sich um Gleichungen

$$f_1(x_1) + f_2(x_2) = f_3(x_3)$$

handelt, wo f(x) = logx, logsinx usw. ist. Statt der einfachen Skalen kann man hier auch binäre Skalen verwenden und so Gleichungen der Form

$$f_1(\alpha_1, \beta_1) + f_2(\alpha_2, \beta_2) \ldots + f_{n-1}(\alpha_{n-1}, \beta_{n-1})$$
$$f_n(\alpha_n, \beta_n)$$

darstellen. Ein Beispiel dafür findet sich in der Zeitschrift für Mathematik und Physik **61**, 1913. Es ist ein Rechenstab mit zwei festen und zwei verschiebbaren Skalen, deren eine binär ist. Es handelt sich dort um die Berechnung der Tragfähigkeit eines Freiballons; für diese Rechnung kommen die drei Gleichungen

$$G_t = \frac{V}{n} T(1-\alpha t)$$

$$G_{\Delta t} = G_t \left(1 + \frac{\alpha s}{1-s} \Delta t\right)$$

$$G_t = \frac{V}{n} T\left(1 + \frac{\alpha}{1-s} \Delta t\right)$$

in Betracht, von denen die erste oben schon in anderer Art dargestellt ist. Die zu den einzelnen Gleichungen gehörenden binären Skalen sind auf einem Schieber vereint. während die einfachen Skalen für alle drei Gleichungen gelten.

Die Rechenstäbe kann man auch so abändern, daß man die Skalen auf zwei gegeneinander drehbaren konzentrischen Kreisen anbringt. Auch Rechenschieber dieser Art sind im Handel zu haben. Schließlich kann man zwei Nomogramme, von denen das eine auf durchsichtiges Papier gezeichnet ist, aufeinander verschiebbar oder umeinander drehbar machen. Man hat so z. B. Tafeln mit einer drehbaren Skala zum Aufsuchen der Logarithmen hergestellt (Werkmeister, Ueber graphische Tafeln für Funktionen einer Veränderlichen usw., Zeitschrift für Mathematik und Physik **59**, 1911). Auch sind Tafeln dieser Art zur graphischen Berechnung sphärischer Dreiecke im Handel zu haben. Auf derartige Nomogramme einzugehen, würde aber hier zu weit führen.

Literatur. *Zusammenfassende Arbeiten:* ***M. d'Ocagne,*** *Nomographie. Paris 1891.* — ***Derselbe,*** *Traité de Nomographie. Paris 1899.* — ***R. Mehmke,*** *Beispiele graphischer Tafeln mit Bemerkung über die Methode der fluchtrechten Punkte. Zeitschr. f. Math. und Phys.,* **44**, *1899.* — ***F. Schilling,*** *Ueber die Nomographie von M. d'Ocagne. Leipzig 1900.* — ***G. Pesci,*** *Cenni di Nomografia. Livorno 1901.* — ***Ricci,*** *La Nomografia. Rom 1901.* — ***H. Führle,*** *Rechenblätter. Berlin 1902.* — ***M. d'Ocagne,*** *Calcul simplifié, 2. Aufl. Paris 1905.* — ***R. de Beaupaire,*** *Graphs and Abacuses. Principles and application. Madras 1907.* — ***M. d'Ocagne,*** *Calcul graphique et Nomographie. Paris 1908.* — *Grundlegende Arbeiten:* ***L. Lalanne,*** *Méthodes graphiques pour l'expression des lois à trois variables (gelegentlich der Pariser Weltausstellung durch das Ministerium der öffentlichen Arbeiten gesammelte Abhandlungen). Paris 1878.* — ***J. Massau,*** *Mémoire sur l'intégration graphique et ses applications. Gant 1885.* — *Betreffend Kurven, die durch mathematische Formeln gegeben sind:* *G. Loria, Spezielle algebraische und transzendente Kurven, 2. Aufl. Leipzig 1910/11.*

Fr. A. Willers.

Gray

Asa.

Geboren am 18. November zu Paris, Oneida County, im Staat New York. Er widmete sich, nach anfänglichem Studium der Medizin, der Botanik, bereiste von 1838 bis 1839 Europa und wurde 1842 Professor der Naturgeschichte am Harvard College in ~~New~~ Cambridge (Massachusetts). Er starb dortselbst am 30. Januar 1888. Er hat sich durch die Erforschung und Darstellung der Flora von Nordamerika (vgl. u. a. „The Flora of North America", mit Torrey 1838 bis 1842, 3 Bde., „Genera Boreali-Americana illustrata", 1848 bis 1849, 2 Bde., „Synoptical Flora of North-America", New York 1878 bis 1884, 2 Bde.) um dieses Land große Verdienste erworben. Außerdem ist er der Verfasser vieler Lehrbücher, kleinerer systematischer u. a. Schriften, die nach seinem Tode in Auswahl von C. S. Sargent (2 Bde., Boston 1888) herausgegeben wurden.

W. Ruhland.

Greeff

Richard.

Geboren am 14. März 1829 in Elberfeld, gestorben am 30. August 1892 in Marburg. Studierte Medizin und Naturwissenschaft namentlich Zoologie und unternahm nach seinem Staatsexamen wissenschaftliche Reisen; so besuchte er 1856 die adriatische Küste und 1857 Ungarn und Serbien. 1559 ließ er sich in Elberfeld als praktischer Arzt nieder. Seiner Neigung für Zoologie folgend ging er 1862 nach Bonn und habilitierte sich hier als Privatdozent für Zoologie und vergleichende Anatomie. 1866 bis 1867 unternahm er eine Reise nach den kanarischen Inseln, als deren Frucht er 1868 die Reisebeschreibung und im folgenden Jahre „Untersuchungen über einige merkwürdige Tiergruppen des Arthropoden- und Wurm-Typus" (Berlin 1869) veröffentlichte. 1870 wurde er als Professor der Zoologie und vergleichenden Anatomie nach Marburg a. L. berufen. 1874 besuchte er die zoologische Station zu Neapel und veröffentliche die Resultate seiner dortigen Studien unter dem Titel: „Ueber das Auge der Alciopiden", (Marburg 1876). In den Jahren 1879 bis 1880 unternahm er wieder größere Reisen nach der Schweiz, Portugal und den kanarischen Inseln, welche ihn zu der Schrift: „Studien über die pelagischen Anneliden der kanarischen Inseln" in der Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie Bd. **32**, 1879, veranlaßte. Ferner schrieb er noch „Die Echiuren", Nova Acta der Kais.-Leop.-Carol.-Akademie der Naturforscher, Halle 1879. Zu erwähnen ist weiter noch seine Bearbeitung der Echinodermen-Fauna Japans in Reins „Japan nach Studien zusammengestellt" (1881).

Von bleibendem Werte sind außerdem noch seine anerkannt tüchtigen Protozoenarbeiten.

Literatur. *Allgemeine Deutsche Biographie, Bd.* 49, *[illegible].* — **E. Korschelt**, *Ueber die Entstehungsgeschichte und weitere Entwickelung der Zoologischen Instituts der Universität Marburg. Verhandlungen der deutschen zoologischen Gesellschaft, 1906.*

W. Harms.

Grew

Nehemia.

Geboren 1628 in Coventry (England). Er studierte Medizin und ließ sich darauf als Arzt in seiner Vaterstadt nieder, wo er in seinen Mußestunden physiologische Studien an Pflanzen betrieb. Die Royal Society, der er seine Ergebnisse mitteilte, nahm diese so günstig auf, daß er 1672 veranlaßt wurde, nach London überzusiedeln. Hier erwarb er sich eine ausgedehnte Praxis als Arzt, wurde zum Mitglied und 1677 zum Sekretär der Royal Society gewählt. 1682 faßte er seine Arbeiten in dem berühmten Werk „Anatomy of plants" (London) zusammen, durch das er zum Begründer dieser Wissenschaft wurde. Er erkannte die Zusammensetzung des Pflanzenkörpers aus Zellen, unterschied das Parenchym von den langgestreckten Fasern und Gefäßen, und beschäftigte sich auch mit den Windepflanzen und der pflanzlichen Sexualität. Er starb zu London am 15. März 1711.

W. Ruhland.

Grieß

Peter.

Geboren am 6. September 1829 in Kirchhosbach (Hessen), gestorben am 30. August 1888 in Bournemouth. Auf seine Entwickelung als Forscher im Gebiete der organischen Chemie haben H. Kolbe (Marburg) und A. W. Hofmann (damals in London) den größten Einfluß geübt. Grieß zeigte sich aber bald als durchaus origineller, bahnbrechender Beobachter. Seine wichtigsten Arbeiten waren der Erforschung der von ihm in Marburg 1858 entdeckten Diazoverbindungen gewidmet. Diese originellen, weithin sich erstreckenden Untersuchungen gehören zu den klassischen Leistungen im Bereiche der Chemie und haben, nachhaltig wirkend, reiche Früchte gezeitigt. Grieß selbst fand den Uebergang von Diazoverbindungen in Azokörper; aber die technische Ausdehnung dieser Reaktion, die zur Begründung der blühenden Industrie der Azofarbstoffe führte, wurde von anderen ausgeführt. Ihr geistiger Vater ist Grieß gewesen. Alle nicht zur Gruppe der obigen Arbeiten gehörenden Untersuchungen zeigen ihn als genialen Beobachter. Trotz seiner verantwortlichen arbeitsreichen Stellung in der Technik (in der Großbrauerei von Allsopp Sons zu Burton on Trent) vermochte Grieß die spezielle organische Chemie mit ausgezeichneten Beobachtungen zu bereichern. Seine Hauptarbeiten sind in Liebigs Annalen, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft und im Journal für praktische Chemie veröffentlicht. Ueber seinen Lebenslauf, seine Eigenart und seine Leistungen gibt der ausführliche Nekrolog Auskunft, in dem A. W. Hofmann sein Leben, Emil Fischer und H. Caro seine Verdienste um Wissenschaft und Technik liebevoll geschildert haben (s. Ber. d. chem. Ges. 24, 1007, R. 1).

E. von Meyer.

Griffelschiefer.

Die Griffelung der Schiefer ist ein dynamisches Phänomen, entstanden durch Zusammenwirken der Schichtung und der irgendwie dagegen geneigten transversalen Schieferung. Bei der Verwitterung zerfallen die Gesteine in griffelähnliche Splitter. Es gründet sich darauf die Griffelindustrie z. B. des Thüringer Waldes (vgl. den Artikel „Gesteinsabsonderung").

Grisebach

August.

Geboren am 17. April 1814 in Hannover. Er studierte von 1832 ab in Göttingen und von 1834 bis 1836 in Berlin Medizin und Naturwissenschaften. 1841 wurde er in Göttingen außerordentlicher und 1847 ebendort ordentlicher Professor für allgemeine Naturgeschichte. Seine Vorlesungen wurden später auf systematische und physiologische Botanik eingeschränkt. Berufungen nach anderwärts lehnte er ab. Nach mannigfachen wissenschaftlichen Reisen durch Europa starb er zu Göttingen am 9. Mai 1879. — Griesebach nahm in seiner wissenschaftlichen Tätigkeit die Anregungen A. v. Humboldts in pflanzengeographischer Beziehung auf und suchte die Zusammensetzung der Pflanzendecke vor allem aus den klimatischen und Bodenverhältnissen abzuleiten. Diese Studien, in denen die wissenschaftliche Bedeutung von Grisebach liegt, faßte er in dem zweibändigen Werk „Vegetation der Erde nach ihrer klimatischen Anordnung" (Leipzig 1872) zusammen. Minder bedeutend sind seine Leistungen als Systematiker und Florist, als welcher er u. a. die Floren von Westindien — diese im Auftrag der britischen Regierung (1859 bis 1864) — und von Argentinien (1879) auf Grund von Herbarmaterial bearbeitet hat.

Literatur. ***J. Reinke,*** *in der Botanischen Zeitung, Bd.* 37, *1879. Hier auch ein Schriftenverzeichnis.*

W. Ruhland.

Grothuss

Theodor, eigentlich Christian Johann Dietrich, Freiherr von.

Geboren am 20. Januar 1785 in Leipzig von Kurländer Eltern, gestorben am 14. März 1822 auf seiner Besitzung Geddutz in Litauen. Er lebte in den Jahren 1803 bis 1808 zu seiner Ausbildung

in Leipzig, Paris, Rom, Neapel, übernahm dann das Erbgut Geddutz und widmete sich da wissenschaftlichen Untersuchungen auf physikalisch-chemischem Gebiet. Im Jahre 1805 veröffentlichte er Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom und gab daran anschließend die erste Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

E. Drude.

Grove

Sir William Robert.

Geboren am 14. Juli 1811 in Swansea, gestorben am 2. August 1896 in London. Er war Jurist und praktizierte fünf Jahre als Rechtsanwalt in London, wandte sich alsdann der Physik zu und wirkte von 1840 bis 1846 als Professor der Physik an der London Institution. Seit 1840 war er Mitglied der Royal Society, 1875 wurde er Richter am High Court of Justice. Grove konstruierte 1839 ein konstantes galvanisches Element, unter dem Namen der Groveschen Batterie bekannt, und eine galvanische Gasbatterie. 1847 gelang ihm die Feststellung der thermischen Assoziation des Wassers. Weithin bekannt machten ihn seine Vorlesungen über „Correlations of physical forces"; sie sind in deutscher Uebersetzung von Schaper, Braunschweig 1871, erschienen.

E. Drude.

Grundwasser.

1. Definition. 2. Bewegung des Grundwassers. 3. Grundwasserspiegel. 4. Artesisches Wasser. 5. Herkunft des Grundwassers. 6. Beschaffenheit von Grund- und Flußwasser. 7. Chemische Wirkungen des Grundwassers.

1. Definition. Von verschiedenen Autoren wird Verschiedenes unter der Bezeichnung Grundwasser verstanden. Während Keilhack „unter Grundwasser im Gegensatz zum Oberflächenwasser alles unter der Erdoberfläche befindliche, auf natürlichem Wege dorthin gelangte flüssige Wasser" versteht, will Haas diese Bezeichnung lediglich auf Wasseransammlungen in lockeren und losen Gesteinen beschränkt wissen. Alles auf den Schichtflächen und Klüften fester Gesteine angesammelte Wasser wird zum Quellwasser gerechnet. Noch weitere Trennungen werden von Steuer ausgeführt. Die Gesamtheit des flüssigen Wassers unter der Erdoberfläche nennt Steuer Bodenwasser und wie Haas nur den Teil Grundwasser, der in lockeren und losen Ablagerungen vorkommt und eine zusammenhängende Masse bildet. Die in durchlässigen, aber nicht lockeren und losen, sondern festen Schichten vorkommende, zusammenhängende Wassermasse wird Schichtwasser, das auf Klüften, Schichtfugen und Spalten im festen undurchlässigen Gestein angesammelte Kluftwasser genannt. Keilhack verwirft alle diese Unterscheidungen, da es unmöglich sei, Grenzen zwischen den einzelnen Begriffen zu ziehen. „Wie nennt man ein Wasser, welches in porösem und zugleich klüftigem Gestein enthalten ist?" Unzählige Male trete Schicht- und Kluftwasser aus festem Gestein in lose Trümmergesteine über und umgekehrt. Auch hänge die chemische Zusammensetzung eines Wassers nicht davon ab, ob die Gesteine aus lockeren Trümmern oder festen Felsen bestehen. Gerade der zuletzt genannte Einwand zeigt, daß die Unterscheidungen in der Tat keine idealen sind, da so wichtige Eigenschaften wie die chemischen nicht in ihnen berücksichtigt werden, aber sie scheinen mir dennoch zweckmäßig, da sie auf erhebliche Verschiedenheiten in den Ansammlungsformen der Bodenwässer gegründet sind. Während Grund- und Schichtwasser (im Sinne Steuers) zusammenhängende Niveaus bilden, ist dies bei Kluftwässern zumeist nicht der Fall, sondern unmittelbar benachbarte Spalten können nach Herkunft, Bewegung, Temperatur und Zusammensetzung der gelösten Stoffe völlig verschiedene Wässer führen. Schichtwasser ist vom Grundwasser durch das häufigere Auftreten hydrostatischer Druckerscheinungen (artesische Wässer) unterschieden. Doch entsprechen Steuers Bezeichnungen nicht ganz den allgemein üblichen, denen wir uns hier insofern anschließen wollen, als wir Steuers Grundwasser als Grundwasser im engeren Sinne und, dem allgemeinen Sprachgebrauche gemäß, mit dem Schichtwasser als Grundwasser im weiteren Sinne zusammenfassen wollen. Demgemäß wird uns das in Keilhacks Definition zum Grundwasser gerechnete Kluftwasser hier nicht näher beschäftigen (davon wird im Artikel „Quellen" gehandelt). — Unter Grundwasserspiegel oder Grundwasserwelle versteht Keilhack „die Oberfläche des flüssigen Wassers unter der Erdoberfläche". Wir definieren hier den Grundwasserspiegel als die Oberfläche der Grundwasseransammlungen in der Erdrinde. Als Grundwasserscheide sei mit Keilhack entsprechend der Flußwasserscheide die Linie bezeichnet, welche die jeweiligen höchsten Punkte des Grundwasserspiegels miteinander verbindet.

2. Bewegung des Grundwassers. Wasseransammlungen finden im Erdboden in wasserdurchlässigen Gesteinen über undurchlässigen statt. Sie stehen im ganzen nicht still, sondern verhalten sich ähnlich wie die Ansammlungen von Wasser an der Erdoberfläche. In Hohlformen der undurchlässigen Gesteinsschichten stehen Grund-

wasserbecken, oder es bewegen sich in Tälern und Schluchten breite oder schmale Grundwasserläufe, oder das Grundwasser folgt als Strom dem allgemeinen Schichtengefälle, es fließt vom höheren zum tieferen Niveau. Im Gegensatz zu den Oberflächengewässern ist jedoch das Grundwasser in der Bewegung stark von den Besonderheiten des Wirtsgesteins und anderen Faktoren abhängig. Slichter findet vier Momente, welche auf die Bewegung einwirken: 1. die Gestalt der Poren des beherbergenden Gesteins (die Kapazität, Wasser zu übermitteln, ist für große Poren größer als für kleine), 2. die Porosität des Gesteins (bei gleichen anderen Bedingungen ist die Bewegung stärker bei hoher als bei niedriger Porosität), 3. die Neigungsfläche des Einfalls oder der Wechsel im Einfall oder Gefälle, durch die Längeneinheit in der Bewegungsrichtung gemessen (der Fluß ist naturgemäß bei hohen Neigungsflächen größer als bei niedrigen), 4. die Wassertemperatur (für höhere Temperaturen ist die Fließbewegung größer als für niedrige). Auf Grund solcher Ueberlegungen haben verschiedene Forscher versucht, die Geschwindigkeit der Bewegung mit Hilfe von Formeln zu erfahren. So nahm Darcy an, daß die Bewegung des Wassers einer Bodensäule in einer bestimmten Richtung proportional ist dem Unterschied im Gefälle an den Enden der Säule und entgegengesetzt proportional der Länge der Säule. Daraus ergab sich die Formel $v = k\frac{p}{h}$, wobei k die Korngröße der Bodenteile, p die Neigungsdifferenz an den Enden der Bodensäule, h die Länge der Säule darstellt. Hazen konstruierte die Formel $v = cd^2 \frac{h}{l}(0{,}70 + 0{,}003\,t)$, wobei c eine Konstante, d die effektive Korngröße des Bodens, h der Gefällunterschied, l die Mächtigkeit der Gesteinsschicht, t die Temperatur ist. Beobachtet wird die Bewegung mit Hilfe von Bohrlöchern oder Brunnen, indem man Salz in das stromaufwärts gelegene Bohrloch schüttet und entweder nach der Methode von Thiem aus dem abwärts gelegenen Bohrloch regelmäßig Proben bis zur Feststellung des Auftretens des Salzes entnimmt oder nach Slichter mit Hilfe der Elektrolyse die Ankunft des salzigen Wassers konstatiert. Anstatt der Salze werden auch Farbstoffe verwendet. Thiem fand in den feinen Sanden von Stralsund bei einer Neigung des Grundwasserspiegels um 2% (20 mm auf 1 m) eine Geschwindigkeit von 3,5 bis 4 m in 24 Stunden, Heim im Kies des Emmentals bei 7‰ Gefälle 8 m, im Limmattal bei ½‰ Gefälle 4 bis 6 m.

Von den Oberflächenformen des vom Grundwasser durchströmten Gebietes braucht keinerlei Abhängigkeit in der Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit zu bestehen. Nicht selten bewegen sich Grundwasserströme unter Hügeln von deren einem Fuß zum entgegengesetzten. Grundwasserscheide und Oberflächenwasserscheide fallen also hier nicht zusammen.

Vielfach bewegen sich Grundwasserströme in toten, von durchlässigen Gesteinen ausgefüllten Tälern des Untergrundes, die in keiner Beziehung zu heutigen Tälern oder Flußläufen zu stehen brauchen. Fig. 1 zeigt ein Beispiel aus der Umgebung von Leipzig nach den Untersuchungen von Thiem. Alte Mulde- und Elstertäler sind hier mit Schottern erfüllt, in denen Grundwasserströme gewaltige Wassermengen nördlich schicken. Durch das 4 bis 5 km breite Muldetal bei Naunhof, das eine Mächtigkeit des Wasserträgers von 12 bis 18 m besitzt, fließen täglich 80000 cbm.

Bemerkenswert ist die Bewegung des Grundwassers im Rheintal zwischen Basel und Mainz, die Daubrée eingehend beschreibt. Hier fließt der Rhein auf den sehr mächtigen Schuttmassen, die den Rheintalgraben bis über 100 m erfüllen. Diese Schuttmassen sind zum Teil durchlässig (Sande und Kiese) und beherbergen starke Grundwasserströme, die in Verbindung mit dem Rhein stehen. „Wenn der Rhein steigt, so erfolgt eine Aufstauung des Grundwassers nach den Seiten hin, und die Grundwasseroberfläche in der Tiefebene läßt in den Brunnen ein Ansteigen wahrnehmen, welches, je näher dem Flusse, um so mehr zeitlich mit dessen Steigen übereinstimmt, je weiter entfernt von ihm, sich um so später und in um so abgeschwächterem Maße sich zu erkennen gibt" (Keilhack). Die Wasserführung des Rheins ist von der Witterung in den Alpen, nicht von der in der oberrheinischen Tiefebene abhängig, die Wasserführung seiner Nebenflüsse dagegen von lokalen Faktoren. Führt der Rhein Hochwasser, die ihm streckenweise parallel im Rheintal laufenden Nebenflüsse wie die Ill dagegen nicht, so tritt eine Grundwasserwelle vom Rhein in die Ill über und bringt auch dieser das Hochwasser. Entsprechend ist es im umgekehrten Falle. Auch im Gefälle und in der Geschwindigkeit bestehen Beziehungen zwischen dem Rhein und den Grundwässern.

Die Beziehungen zwischen Grundwasser und Meerwasser in durchlässigen Küstengebieten sind namentlich von Seiten holländischer Forscher untersucht. Hier kommt unter dem süßen Grundwasser salziges Meerwasser vor. Spezifisch leichteres Süßwasser schwimmt auf dem schwereren Salzwasser. Auf den ostfriesischen Inseln ist ersteres aus den atmosphärischen Niederschlägen gebildet. Es reicht nur etwa 50 bis 60 m tief

hinunter, so daß es bei der starken sommerlichen Wasserentnahme der Seebäder oft mit Salzwasser gemischt heraufgepumpt wird. Der Grundwasserspiegel liegt etwa

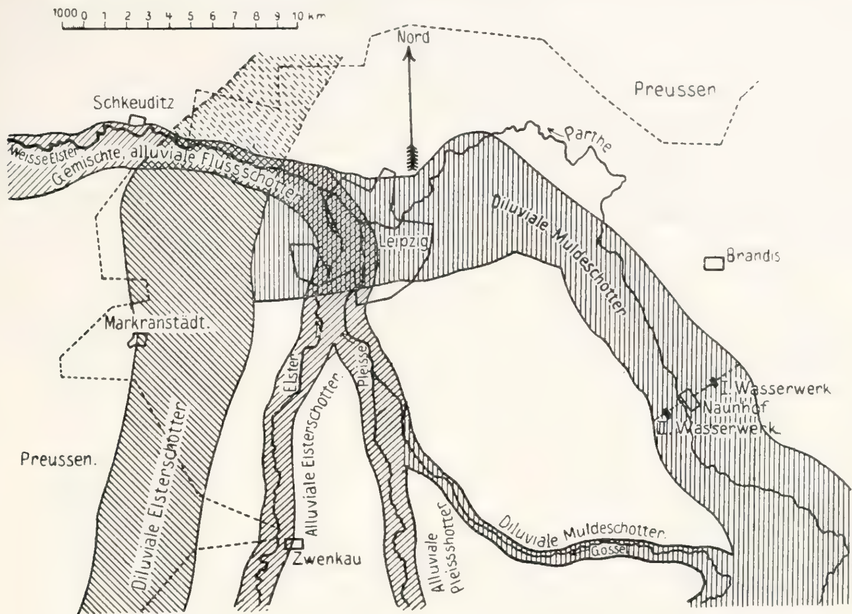


Fig. 1. Die Grundwasserströme der Umgegend von Leipzig. Nach Thiem.

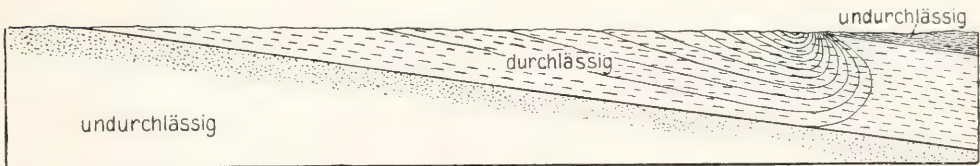


Fig. 2. Rückstau und Quellbildung des Grundwassers infolge von Ueberlagerung eines durchlässigen Grundwasserträgers durch undurchlässige Schichten. Nach Slichter.

$1^1/_2$ m höher als der Meeresspiegel, infolgedessen findet beständiger Abfluß nach dem Meere statt. Hierdurch wird die Diffusion zwischen Salz- und Süßwasser in der Tiefe stark beeinträchtigt.

Merkwürdig sind Grundwasserbewegungen an Stellen, die eine Ueberlagerung von undurchlässigen Schichten über die bisher die Oberfläche einnehmenden durchlässigen zeigen. Fig. 2 veranschaulicht eine solche Bewegung, die sich in einem Rückstau des Wassers und starker Quellenbildung äußert. Die Verhältnisse der Paderquellen bei Paderborn, die im Artikel „Quellen" ausführlich dargestellt werden, entsprechen diesem Schema, wenn auch hier nicht eigentliches Grundwasser vorliegt, sondern Kluftwasser, jedoch in stark zerklüftetem Gestein.

3. Grundwasserspiegel. Form und Lage des Grundwasserspiegels sind vom äußeren Relief des Gebietes, von der Zertalung, von der Porosität des Gesteins, vom atmosphärischen Niederschlag und noch anderen Faktoren abhängig. Je bewegter das Relief, desto größer ist im allgemeinen der Abstand zwischen der Oberflächenerhebung und dem Grundwasserspiegel. In Dünengebieten, die aus feinkörnigen Sanden bestehen, folgt nach Keilhack die Oberfläche des Grundwasserspiegels recht genau der des Dünengebietes. Unter Dünenhügeln findet man Grundwasseranschwellungen und unter den Tälern Grundwasserrinnen. So wird an der Ostsee in der hohen Stranddüne kaum 100 m von der Küste entfernt aus Wasserlöchern klares Dünenwasser geschöpft, dessen Oberfläche mehrere Meter über dem Ostseespiegel liegt. In grobkörnigen Grundwasserträgern läßt sich ein solcher Zusammenhang der Oberflächenformen nicht in gleicher Weise feststellen.

Gegen tief eingeschnittene Täler mit offenen Wasserläufen senkt sich der Spiegel und geht in den Flußspiegel über.

Slichter hat das nachstehende allgemeine Schema (Fig. 3) der Form eines Grundwasserspiegels gegeben, das nach den zahlreichen Beobachtungen der Geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten gebildet ist. In Preußen sind von geologischer Seite namentlich durch Keilhack Beobachtungen über Grundwasserspiegel veröffentlicht worden.

Schwankungen des Grundwasserspiegels. Außer den seitlichen Bewegungen des Grundwassers finden noch senkrecht verlaufende Schwankungen des Wasserstandes statt. Auch hierin ist das Grundwasser durchaus dem Oberflächenwasser zu vergleichen. Die Schwankungen sind periodisch und werden in Brunnen an Wasserstandsmarken gemessen. Ihre Ursachen sind zum Teil wie bei den Flüssen und Seen Witterungsänderungen. Aber sie können auch künstlich hervorgerufen werden. Wird aus einem Brunnen Grundwasser heraufgepumpt, so sinkt der Wasserstand zunächst im Brunnen. Aber bei fortschreitendem Pumpen auch in der Umgebung und dann in immer weiteren Gebieten. Gleichzeitig vermindert sich die geförderte Wassermenge. Schließlich tritt ein Beharrungszustand ein. Die Wassermenge bleibt konstant, ebenso der Wasserstand in den Brunnen. Das Absenken des Grundwasserspiegels kann so weit gehen, daß auch Oberflächengewässer in Mitleidenschaft gezogen werden. So führt Keilhack das erhebliche Sinken der Grunewaldseen bei Berlin auf die Grundwasserentnahme durch die Charlottenburger Wasserwerke zurück. Außer diesen beim Absenken auftretenden Schwankungen finden noch innerhalb des Grundwassers Strömungen statt, die durch d'Andrimont mit Hilfe der Anfärbung beobachtet wurden. Es ergab sich, daß aus der Tiefe Wasser heraufgebracht wird, während zugleich von oben seitlich solches hinabfließt. Der tiefste Teil des Grundwassers bleibt in Ruhe.

Van Hise hat gefunden, daß ganz allgemein die Schwankungen des Grundwasserspiegels von 6 Faktoren abhängen; diese sind: 1. Niederschlag und Verdunstung, 2. Hebung und Senkung, 3. Denudation und Aufschüttung, 4. menschliche Tätigkeit, 5. Luftdruck, 6. Temperatur. Die von Niederschlagsänderungen abhängigen Schwankungen haben verschiedenes Ausmaß, das sich zwischen der Einwirkung allgemeiner Klimaänderungen und der des täglichen Niederschlagswechsels bewegt. Hebung und Senkung sind Vertikalbewegungen, die das Resultat epeirogenetischer oder orogenetischer Vorgänge darstellen. Hebung bringt Fallen, Senkung Steigen des Grundwasserspiegels hervor. Denudation verwandelt den oberen Teil des Sättigungsgürtels in den Verwitterungsgürtel. Der umgekehrte Vorgang ist die Folge der Aufschüttung. Die Menschenarbeit, welche den Grundwasserstand beeinflußt, ist verschiedener Art: Ent- oder Bewaldung, Bewässerung, Bodenkultur. Im allgemeinen befördert Entwaldung den Ablauf der Niederschlagswässer; desgleichen schlechte Bodenkultur, während gute diesen vermindert. Im allgemeinen wird der Grundwasserstand durch Kultur erniedrigt. Barometerdruck hat nur geringen Einfluß, nach King handelt es sich um Schwankungen des Spiegels von Zentimetern. Temperatur-

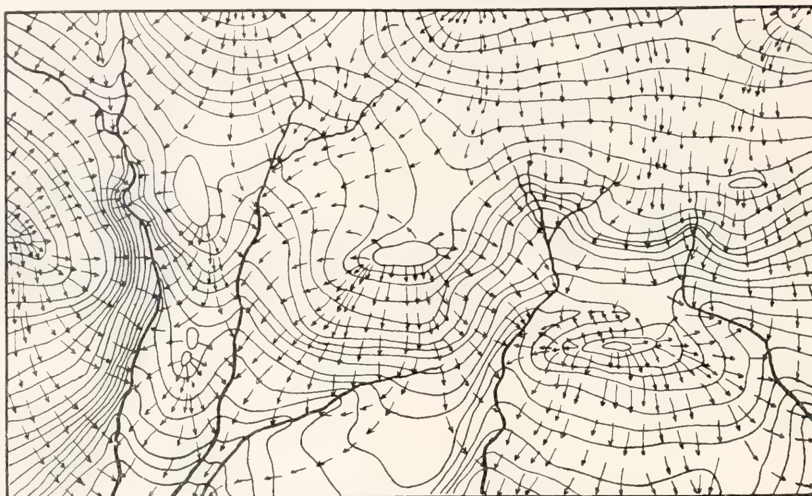


Fig. 3. Skizze zur Veranschaulichung der Wellen eines Grundwasserspiegels, des mutmaßlichen Grundwasserabzuges (Pfeillinien) und der Drainwege (dicke Linien). Nach Slichter.

erhöhung vermindert die Viskosität des Grundwassers und befördert damit das Abfließen in Quellen, wodurch eine negative Aenderung des Wasserstandes hervorgerufen wird. Ferner wird bei Erwärmung der Gasdruck erhöht, der ebenfalls stärkeren Abfluß bewirkt. Doch ist auch der Einfluß von Temperaturänderung auf den Grundwasserspiegel nur gering. Von allen diesen Faktoren findet van Hise die Menschenarbeit als den bedeutendsten.

Tiefe des Grundwasserspiegels. Allgemein läßt sich feststellen, daß der Grundwasserspiegel in Gebieten mit mittlerem Niederschlag, mäßiger Erhebung über dem Meeresspiegel und mäßiger Unebenheit des Reliefs etwa 3 bis 30 m unter der Oberfläche liegt. Näher der Oberfläche findet man ihn in Gebieten mit reichem Niederschlag und einer mächtigen Decke von loser Aufschüttung oder Verwitterungsschutt. In höher gelegenen und unregelmäßig geformten Gegenden liegt die Fläche der Grundwasseransammlungen häufig 30 bis 90 m unter der Oberfläche, zumal bei geringer jährlicher Niederschlagshöhe. In hochgelegenen trockenen oder wüsten Regionen kann der Spiegel sogar 300 m oder tiefer liegen. Im „Treatise on Metamorphism", dem auch vorstehende Zahlen entnommen sind, gibt van Hise Zahlen über die Lage des Grundwasserspiegels in den Vereinigten Staaten wieder. In der humiden Region der östlichen Staaten liegt er 0 bis 27 oder 30 m unter der Oberfläche. Im größeren Teil der von Glazialdiluvium bedeckten Region ist der Spiegel weniger als 15 m tief gelegen, nur in höheren Hügelgeländen liegt er zwischen 15 und 30 m. Im Schutt der südlichen Appalachen wird er in einer Tiefe von weniger als 30 m angetroffen. Im größeren Teil der Golf- und Küstenebenen findet man Wasser in weniger als 15 m. Im hohen Kalkgebiet von Kentucky und Tennessee liegt der Spiegel 60 bis 90 m unter der Oberfläche. Im westlichen Teil der großen Plateaus östlich von den Kordilleren trifft man ihn in 30 bis 75 m Tiefe, nur in den Flußtälern höher an. In den ariden Regionen, die von tiefen Canyons zerschnitten sind, kann das Grundwasser tief unter der Oberfläche liegen. Bisweilen hat man dessen völliges Fehlen angenommen. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die zahlreichen Quellen an den Flüssen auf dem Grunde der Canyons. So entspringen im Großen Colorado-Canyon zahlreiche, zum Teil starke und kalkreiche Quellen. Im ariden Westen, der von tiefen, steilen Canyons zerschnitten ist, liegt der Grundwasserspiegel an manchen Stellen mehr als 1000 m unter der Erdoberfläche. Die durchschnittliche Tiefe des Grundwasserspiegels in den Vereinigten Staaten beträgt 30 bis 50 m.

Ueber dem eigentlichen Spiegel liegt die Zone der Fluktuation, die bei feuchter Witterung eine Abwärtsbewegung des Oberflächenwassers, bei trockener eine Aufwärtsbewegung von Teilchen aus der Grundwasseransammlung erkennen läßt.

Die Tiefe der ganzen Grundwasseransammlung ist weniger begrenzt. Sie kann bis zu den Stellen reichen, welche noch eine kapillare oder stärkere Porosität der Gesteine aufweisen, das ist in etwa 10 bis 12000 m Tiefe. Unterhalb dieser Tiefe sind nach van Hise alle Poren geschlossen.

4. **Artesisches Wasser.** Nach der französischen Landschaft Artois, in der in Europa 1126 zuerst ein Brunnen gegraben wurde, dessen Wasser unter eigenem Druck bis an die Oberfläche stieg, nennt man Druckwasser auch artesisches. Im Artikel „Quellen" ist eine häufige Lagerungsform von Druckwasser in Fig. 6 wiedergegeben. Es handelt sich um eine Mulde, in welcher durchlässige und undurchlässige Schichten wechsellagern. Das Wasser sammelt sich unter den undurchlässigen Schichten im tiefsten Teile der Mulde an, bis vollständige Sättigung der wasserführenden Schicht eingetreten ist. Bringt man nun in diese Schicht ein Bohrloch nieder, so dringt das Wasser je nach der Höhe seiner Säule im Muldenschenkel hoch. Druckwasser tritt jedoch nach Richert auch schon auf, wenn ein Grundwasser durch eine im Wasserträger eingelagerte, sich nach beiden Seiten hin auskeilende, undurchlässige, geneigte Schicht streckenweise in zwei Stockwerke zerlegt wird. Nach Keilhack können selbst Unterschiede in der Leitungsfähigkeit und Durchlässigkeit in einem petrographisch gleichartigen Schichtenkomplexe zur Entstehung von artesischem Wasser führen. „In Flußtälern mit kräftigem Gefälle nimmt von der Oberfläche nach der Tiefe die Korngröße der Ablagerungen und damit ihre Durchlässigkeit gewöhnlich zu und der Druckverlust des Wassers durch Reibung nimmt nach der Tiefe ab. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein mit der Tiefe der Brunnen oder Bohrlöcher wachsendes Aufsteigen des Wassers." Auch Anlagerung undurchlässiger Schichten an einen Komplex durchlässiger, wasserführender; ferner die geneigte Lagerung oder Aufbiegung des Wasserträgers bringen Druck hervor.

Der hydrostatische Druck, der auf eine Grundwasseransammlung ausgeübt wird, ist an den verschiedenen Stellen verschieden. Gemessen wird der Druck mit Hilfe von Manometern, die man in die Bohrlöcher oder Brunnen eines Gebietes mit artesischem Wasser bringt. In einem Gebiet mit zahlreichen Bohrungen kann man durch Verbindung der einzelnen Druckpunkte zu Linien auf die topographische Karte Wasserdrucklinien eintragen, die ein übersichtliches Bild der Druckverhältnisse in einem

Druckwassergebiet geben. Keilhack hat eine solche Wasserdruckkarte für die Gegend zwischen Ruhland und Elsterwerda aufgenommen, die in nachstehender Fig. 4 wiedergegeben ist. „Dort sitzen die artesischen Wasser innerhalb der Braunkohlenformation und sind nach oben hin von undurchlässigen tertiären Schichten bedeckt.“



Fig. 4. Drucklinien des artesischen Wassers von Kl. Leipisch. Maßstab 1:50000. Nach Keilhack.

Wo die Kurven dieser Karte sich zusammendrängen, bewegen sich die Grundwasser in schwer durchlässigen Schichten. Wo das Druckniveau in großer Fläche konstant bleibt, ist der Grundwasserträger gleichmäßig. Im südwestlichen Teil der dargestellten Fläche liegt eine tiefe Depression des Druckniveaus. Diese fällt mit starken Schichtenstörungen der Braunkohlenformation zusammen. Durch derartige Störungen kann der artesische Druck völlig ausgelöscht werden.

5. **Herkunft des Grundwassers.** Seit alten Zeiten stehen zwei Grundwassertheorien einander gegenüber. Die eine läßt alles Grundwasser aus den atmosphärischen Niederschlägen herkommen, die andere betrachtet es mehr als eine profunde Bildung. In moderner Form hat jene durch Pettenkofers Satz: „Alles Wasser in der Erde rührt her von Regenwasser“, diese durch Volgers Anschauung, alles Wasser in der Erde sei das Produkt der Kondensation des Wasserdampfes in der Grundluft, ihren Ausdruck gefunden. Autoren, welche beiden Ansichten eine gewisse Berechtigung zugestehen, sind z. B. Thiem, Richert und Keilhack.

Wenn Grundwasser aus atmosphärischen Niederschlägen hergeleitet ist, so kann allerdings nur im höchsten Falle ein kleiner Teil der Niederschläge in das Grundwasser übertreten, da deren Hauptmenge wieder verdunstet. Nach Versuchen in Krakau verdunsteten dort von 667 mm Jahresniederschlag 546 mm, im Gebiet der böhmischen Elbe von 692 mm 592,3 mm.[1]) Murray berechnete für 33 der größten Stromgebiete der Erde sogar eine Verdunstung von fast 80%. Allerdings entsprechen diese Zahlen nicht den natürlichen bezw. den für lokale Grundwasseransammlungen in Betracht kommenden, da in der Natur Gesteinsunterschiede, Bodendecke, Pflanzenwuchs eine zum Teil einander entgegengesetzte Wirkung ausüben. Durchlässige Gesteine lassen zwar Niederschlag leichter eintreten als undurchlässige und entziehen ihn dadurch der Verdunstung, aber nur größere Mächtigkeiten bringen diese Wirkung her-

[1]) Diese Zahlen sind dem Werke von E. Gennerich, Die Flüsse Deutschlands, Dresden 1908, entnommen.

vor, während aus wenig mächtigen durchlässigen Schichten auch eine recht erhebliche Verdunstung stattfindet. Die Verdunstung verhält sich bei unbedecktem Boden zu der eines mit 5 cm Fichten- und Buchenstreu bedeckten und der eines grasbewachsenen Bodens wie 100 : 11 : 243. Während außerdem eine Grasdecke nur unbedeutende Niederschlagsmengen vom Boden fernhält, sind diese bei einem Waldbestand erheblich. Außer diesen verdunstenden und vom Boden angehaltenen Mengen fließt noch ein beträchtlicher Teil der Niederschläge oberflächig ab und in die offenen Wasserläufe hinein. Bei dem oben zitierten Beispiel aus dem Gebiet der böhmischen Elbe wurde ein solcher Abfluß von 192 mm beobachtet. Bei der gleichzeitig auftretenden starken Verdunstung kann demnach die zum Grundwasser gelangende Wassermenge nur gering sein. Für das Gebiet der Saale hat Ule Beträge von je 15% für Versickerung und offenen Abfluß und 70% für Verdunstung berechnet.

Außer dieser unmittelbaren Herleitung des Grundwassers aus den Niederschlägen ist eine mittelbare aus den oberflächig abgeflossenen Niederschlagsmengen, den offenen Wasserläufen, möglich. Vielfache Wechselwirkungen sind zwischen Grund- und Oberflächenwasser festgestellt. In den meisten Fällen mündet der Grundwasserstrom in einen offenen Wasserlauf, zuweilen fließt das Grundwasser unter einem solchen, ohne mit diesem in Berührung zu kommen. Nicht selten jedoch wird es auch aus offenen Wasserläufen gespeist. In Karstgebieten sind Flußversickerungen häufig. Das versickerte Wasser würde nach A. Grund in ein Grundwasser übertreten, während Katzer die Annahme von Grundwasser im Karst verwirft und nur das Bestehen einzelner Karstgerinne gelten läßt. Auch nach unserer Definition würde es sich im Karst nicht um Grund-, sondern um Kluftwasser handeln, doch kann dieses sicherlich in stark zerklüfteten seichten Karstgebieten zu Wasserständen führen. Es kommen jedoch in Gebieten mit lockeren, durchlässigen Gesteinen, die Grundwasserströme führen, ebenfalls Flußversickerungen vor. So entwässert nach Keilhack ein ziemlich wasserreicher Bach das Becken von Wiesenburg im Fläming. Nach kurzem Fließen verschwindet aber das Wasser vollständig; es fließt in den sehr mächtigen groben Sanden und Kiesen wahrscheinlich dem mindestens 50 m tief erst auftretenden Grundwasser zu. „Das Meßtischblatt Stackelitz, an dessen Nordrande der Flecken Wiesenburg liegt, gehört infolgedessen zu den wenigen Gebieten Norddeutschlands, in die zwar erhebliche Wassermengen hineinfließen, aus denen aber oberirdisch nicht ein Tropfen abfließt." Ein anderes Beispiel einer solchen Bachversickerung hat v. Linstow vom Gräfenhainichen-Schmiedeberger Plateau bekannt gemacht. Hier verschwindet zwischen Kemberg und Düben ein Bach auf einer Strecke von 380 m vollständig im Boden. Nach Seubert zeigt die Würm auf der Münchener Schotterfläche eine ähnliche Erscheinung. In diesen beiden Fällen handelt es sich um eine vorübergehende Umwandlung von Flußwasser in Grundwasser. Die vielfachen Wechselbeziehungen zwischen dem Rhein, seinen Nebenflüssen und dem Grundwasser in der oberrheinischen Tiefebene wurden schon oben erwähnt. Eine Zeit lang wurde in primitiver Weise, neuerdings in komplizierterer Art zu Zwecken der Wasserversorgung von Städten künstlich Flußwasser in Grundwasser verwandelt. Entweder wurde dem Ufer entlang eine Sammelgalerie angelegt und deren Wasserspiegel unter das Niveau des Flusses gesenkt. Dadurch trat beim Pumpen eine natürliche Filtration ein. Ein Beispiel ist das Wasserwerk von Schweinfurt. Oberhalb eines Wehres geht ein ständiger Strom in das Ufer und unterhalb des Wehres wieder in den Fluß hinein. Häufig wurden solche natürlichen Filteranlagen jedoch durch Flußschlamm verstopft. Oder Flußwasser wird nach einem Ueberrieselungsfeld geleitet, wo es versickern kann; Infiltrationsbecken und Infiltrationsbrunnen tun in ähnlicher Weise bessere Dienste als Ueberrieselungsfelder.

Die Volgersche Theorie der Entstehung von Grundwasser aus dem kondensierten Wasserdampf der Grundluft geht von den zwei Tatsachen aus, daß die Atmosphäre nur eine bestimmte Menge Wasserdampf aufzunehmen vermag, die von der Temperatur abhängig ist, und daß die Atmosphäre sich unter der Erdoberfläche fortsetzt und die Hohlräume der Gesteine erfüllt. Wenn nun eine wärmere, mit Wasserdampf beladene Luft in kühlere Erdschichten eintritt, so müßte eine teilweise Verdichtung des Wasserdampfes erfolgen. Durch Experimente kann man die Berechtigung dieses Schlusses zeigen. Aber bei dieser Kondensation wird Wärme abgegeben, die imstande sein dürfte, die angenommene Verflüssigung zum größten Teil, wenn nicht vollständig, umzukehren. Nach Aßmann bestehen jedoch die Wolken aus feinverteiltem, flüssigem, nicht gasförmigem Wasser, und das gleiche nimmt Meydenbauer für die normale Luftfeuchtigkeit an. Falls diese Annahme richtig ist, könnte in der Tat die Kondensation der Grundluft zur Bildung von Grundwasser führen. Ein Beispiel für solche Kondensation ist das Eiswachstum in den Eishöhlen. Für eine andere Ursache der Grundwasseransammlung als die Infiltration

von Niederschlagen spricht jedenfalls auch der Umstand, daß in gewissen Fällen bei Talsperren und Quellen eine größere Wassermenge abläuft, als ihrem Einzugsgebiet an Niederschlag zukommt. Nach Haedicke haben die Quellen der Lahn, Sieg und Lenne ein sehr beschränktes Einzugsgebiet. Dennoch liefern sie auch in niederschlagsarmen Zeiten dauernd Wasser.

Mezger hat die Volgersche Theorie so modifiziert, daß es die aus der Tiefe aufsteigenden Dämpfe seien, welche kondensiert würden, daß also gewissermaßen auch das Grundwasser juvenil im Süßschen Sinne sei. Die Theorie von Novak will das Grundwasser hauptsächlich vom Meereswasser herleiten, das vom Meeresboden aus in das Innere der Erde eindringe.

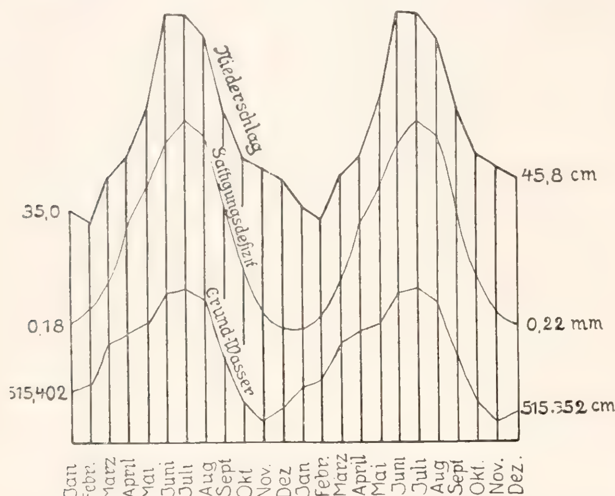


Fig. 5. Schwankungen des Grundwasserstandes in München verglichen mit denen des Niederschlages und des Sättigungsdefizits. Nach Soyka.

In manchen Fällen haben die Untersuchungen des Schwankens im Grundwasserspiegel gute Uebereinstimmung mit dem Schwanken des atmosphärischen Niederschlages ergeben. Das berühmteste Beispiel dieser Art ist das Verhalten des Grundwasserspiegels in München im Vergleich zum Niederschlag und zum Sättigungsdefizit. Als Sättigungsdefizit wird nach Soyka diejenige Menge Wasserdampf bezeichnet, welche von der Luft, entsprechend ihrem vorhandenen Feuchtigkeitsgrade und ihrer Temperatur noch aufgenommen werden kann, also die Differenz zwischen der Sättigung der Luft mit Wasserdampf bei der bestimmten Temperatur und der tatsächlich vorhandenen Feuchtigkeit. Es ist der Maßstab für die Verdunstungsvorgänge und infolgedessen als Ergänzung zur Niederschlagsgröße von großer Bedeutung. Für München zeigen folgende Kurven (Fig. 5) das Verhältnis von Niederschlag, Sättigungsdefizit und Grundwasser. Letzteres erreicht danach seinen höchsten Stand einen Monat später als der Niederschlag. Das Minimum des Grundwassers ist schon im November erreicht, während es bei den Niederschlägen erst im Februar eintritt. Das Sättigungsdefizit bewegt sich zwar dem Grundwasser und Niederschlag entsprechend, aber die absolute Niederschlagsmenge ist doch zu groß, als daß die Verdunstung den Niederschlag absorbierte. Gleichzeitig mit dem geringsten Niederschlag ist auch das Sättigungsdefizit im Winter am geringsten, d. h. also die Verdunstung ist fast vollständig aufgehoben, so daß ein größerer Teil des Niederschlages in den Boden übergehen kann als im Sommer. Auch der Isarspiegel schwankt in ähnlichem Rhythmus wie Niederschlag und Grundwasser, wenn auch bedeutend schwächer als letztere. Doch wird seine Bewegung in erster Linie durch die Witterung des Hochgebirges, aus dem sie entspringt, modifiziert.

Im Gegensatz zu dem Verhalten von Grundwasser und Niederschlag in München stehen die Verhältnisse in Berlin (Fig. 6). Hier ist kein Zusammenhang zwischen beider Schwanken zu konstatieren. Die Niederschlagsmenge ist geringer als die in München, das Sättigungsdefizit dagegen wesentlich höher, also die Verdunstung erheblich stärker. In Berlin besteht gute Uebereinstimmung im Schwanken des Grundwasserspiegels mit dem des Spreespiegels, nur gehen die Aenderungen des Flusses denen des Grundwassers um einen Monat voran. Grundwasser- und Spreegebiet sind aus durchlässigen Gesteinen aufgebaut. Das Gefälle des Grundwassers zur Spree ist gering. Ihr Steigen bringt eine seitliche Infiltration zum Grundwasser mit.

Dem Typus München entspricht nach den Untersuchungen von Soyka das Grundwasser in Innsbruck, Salzburg und Graz, dem Typus Berlin das in Bremen, Brünn und Frankfurt a. M.

Der trockene Sommer des Jahres 1911 hat sich in den Grundwasserständen Norddeutschlands bis in das Jahr 1912 hinein stark fühlbar gemacht. Keilhack hat darüber mit den Zahlen der Landesanstalt für Gewässerkunde Berechnungen angestellt, die für 1912 ein durchschnittliches Zurück-

bleiben gegenüber dem normalen Grundwasserstande zeigen:

im unteren Havelgebiete	um	15 bis 30 cm
bei Spandau	,,	40 ,,
im unteren Spreegebiet:		
in Berlin	,,	50 ,,
,, Wilmersdorf	,,	72 ,,
,, Fürstenwalde	,,	35 bis 50 ,,
im oberen Spreegebiet:	,,	25 ,, 30 ,,
,, Neißegebiet bei Görlitz	,,	25 ,, 50 ,,
,, Elsterbezirk ,, Senftenberg	,,	30 ,, 50 ,,
,, Saalegebiet ,, Halle	,,	150 ,,
,, Elbgebiete ,, Dresden	,,	35 ,, 70 ,,

6. Beschaffenheit von Grund- und Flußwasser. So oft in geologischer Hinsicht enge Beziehungen zwischen Grund- und Flußwasser herzustellen sind, so werden doch durchgehende beträchtliche Unterschiede in ihrer Gebrauchsfähigkeit beobachtet. Grundwassser ist klar, frisch, wohlschmeckend oder von Eisengeschmack, hart, hat einigermaßen konstante Temperatur und bisweilen Schwefelwasserstoffgeruch; in biologischer Beziehung ist es steril. Daher ist es zumeist ein gutes Trinkwasser. Flußwasser ist dagegen trübe von Schlammpartikeln, grau oder bräunlich, fade und eisenfrei, weich, warm im Sommer, kalt im Winter. In biologischer Hinsicht ist es reich an Bakterien. Danach ist es schlechteres Trinkwasser, aber für technische Zwecke und zur Wäsche besser verwendbar. Infolge des Durchsickerns durch den Humushorizont des Bodens oder infolge der Kondensation des Wasserdampfes der Grundluft in diesem wird eine gewisse Menge Kohlensäure im Drainwasser gelöst, die zur Auslaugung der über dem Grundwasserspiegel gelegenen

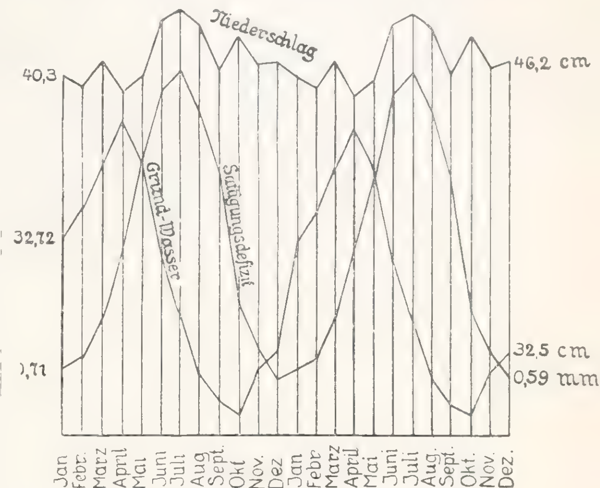


Fig. 6. Schwankungen des Grundwasserstandes in Berlin verglichen mit denen des Niederschlages und des Sättigungsdefizits. Nach Soyka.

Schichten beiträgt. Dieser Auslaugung unterliegt besonders leicht sichtbar im Bodenprofil der Kalkgehalt. Ramann hat in seiner Bodenkunde eine Anzahl Analysen von Drainwässern zusammengestellt, denen nachstehende drei entnommen sind. Ein Liter Wasser enthält in Milligramm:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	FeO	P_2O_5	SO_3	Cl	SiO_2	Summe
Strenger Lehmboden von Schlan, Böhmen . .	3	6	53	9	6	Spur	9	27	11	124
derselbe gedüngt. . . .	6	23	68	3	6	,,	29	39	9	183
Toniger Boden mit Kalkuntergrund, Proskau .	2	14	134	32	2	—	122	5	7	318

Im Vergleich hiermit enthält z. B. die Elbe zwischen Celakowitz und Tetschen in Böhmen nach Hanamann 148 bis 221 mg im Liter und im einzelnen, z. B. bei Melink, mit 205 mg im Liter ungefähr folgende Mengen (in Milligramm):

K	Na	Ca	Mg	$(FeAl)_2O_3$	CO_2	SO_4	Cl	SiO_2	NO_3
6	8	52,5	5,5	1,5	90	17,7	7	9	2

Danach liegt der Hauptunterschied zwischen den Schlaner Drainwässern und dem Elbwasser im wesentlich stärkeren Eisengehalt der Drainwässer. Die Kohlensäure ist bei diesen anscheinend nicht bestimmt worden. Dagegen ist das Proskauer Drainwasser reicher an Kalk, Magnesia und Schwefelsäure, und nach ersteren Bestandteilen als sehr hart zu bezeichnen. Es braucht hier keine Sulfatdüngung vorzuliegen, da Kalksteine zumeist eine beträchtliche Menge Gips abgeben.

Eisenhaltiges Grundwasser ist, wenn es zutage tritt, klar und farblos, aber in der Berührung mit dem Luftsauerstoff wird das Eisen oxydiert, das Wasser wird trübe, schließlich fällt ein gelblich-bräunlicher Niederschlag der kolloiden Form des Eisenoxydes. In Rohrleitungen sollen mit dem Eisen auch

Grundwasseralgen auftreten, die eine Verstopfung enger Röhren herbeiführen können. Mangan begleitet nicht selten das Eisen und bringt ähnliche Erscheinungen hervor wie dieses.

7. **Die chemischen Wirkungen des Grundwassers.** Für die Chemie des Grundwassers gilt im ganzen der chemische Teil des Artikels „Quellen". Namentlich nach van Hises Untersuchungen ist jedoch das Grundwasser ein wichtiger Faktor der Umsetzungen in der Erdrinde. Von oben bis zum Grundwasserspiegel reicht der Verwitterungsgürtel, tiefer befindet sich der Sättigungs- oder Zementierungsgürtel. Im Verwitterungsgürtel ist das Wasser hauptsächlich imbibiert. Nur bisweilen ist selbst in humiden Regionen hier Sättigung vorhanden. In ariden dagegen sind der Boden und darunter liegende Schichten häufig staubtrocken und enthalten nur sehr geringe Wassermengen. Das imbibierte Wasser unterliegt einer gewissen Bewegung, die abhängig ist 1. von der Schwerkraft, 2. von mechanischen Einflüssen, 3. von der Molekularanziehung, 4. von Pflanzenwurzeln. Die Gravität ist vertikal und abwärts gerichtet. Die mechanischen Einflüsse verändern die Porengröße namentlich im Sinne einer Verdichtung, wobei das Wasser ausgetrieben wird und nach oben oder unten abfließt. Die Molekularattraktion zieht Wasser von stärker zu schwächer befeuchteten Gebieten. Diese macht sich geltend, sobald der Niederschlag auf den Boden gefallen ist. Dann wird das Wasser nach unten gezogen. Ist der Boden oben ausgetrocknet, so tritt ein Aufwärtssteigen ein. Pflanzenwurzeln ziehen das Wasser nach oben. Diese verschiedenen Faktoren kompensieren oder ergänzen einander.

Im Verwitterungsgürtel kommen sowohl mechanische wie chemische Umwandlungen vor. Die chemischen Umwandlungen werden von Organismen, Lösungen und Gasen hervorgerufen. Sie bestehen aus Oxydation, Karbonatbildung, Hydratbildung, Auflösung und Ablagerung. Oxydation erleiden besonders stark die organischen Stoffe, die in Säuren, schließlich in Kohlensäure umgewandelt werden. Hierbei wirken stark Mikroben mit. Auch bei der Umwandlung des Stickstoffs sind diese tätig. Stickstoffverbindungen werden schließlich in Nitrate umgewandelt. Von anorganischen Stoffen unterliegt am stärksten das Eisen der Oxydation. Alle Eisenverbindungen, Oxyde, Karbonat, Silikate, Sulfide, gehen schließlich in Brauneisen, in den Tropen auch in Gelb- und Roteisen über. Auch Mangan, Kupfer, Zink, Blei u. a. werden oxydiert. Im Durchschnitt tritt bei der Oxydation eine Volumabnahme ein, da namentlich Karbonate und Sulfide an Volumen verlieren. Bei allen Oxydationsvorgängen wird Wärme frei. Unter dem Einfluß organischer Substanzen kommen jedoch auch in beträchtlichem Maße Reduktionen vor. Besonders Eisenoxyde werden reduziert und nehmen dann leicht als Oxydul Kohlensäure auf unter Karbonatbildung. Ohne Reduktion werden viele andere Basen ebenfalls in Karbonate verwandelt. So besonders solche, die mit Kieselsäure verbunden waren. Auf die Dauer erleiden wohl alle Silikate in der Verwitterungszone Zersetzung, nur bei wenigen Stoffen bleibt eine Bindung mit der Kieselsäure bestehen. Bisweilen tritt jedoch auch Verkieselung von Stoffen und Silikatbildung in der Verwitterungszone auf. Die Hydratation ist bei weitem die extensivste Wirkung der Verwitterung. Oxyde, Sulfate, Silikate werden in stärkstem Maße hiervon ergriffen. Das Volumen erfährt erhebliche Vergrößerung. Von den neugebildeten Stoffen sind namentlich viele Karbonate, Sulfate, Nitrate, ferner organische Stoffe leichtlöslich; auch die bei der Entkieselung freiwerdende Kieselsäure ist zum Teil löslich. Ferner werden Chloride in Lösung übergeführt. Es tritt eine Auslaugung und Fortführung ein, welche die Alkalien stärker als die Erdalkalien, diese stärker als Eisen, dieses wieder mehr als die Tonerde betrifft. Gegenüber dieser Auflösung und Fortführung ist der Absatz von Massen in der Verwitterungszone geringer. Es handelt sich besonders um die Wiederausscheidung gelöster Stoffe. Aus dem Bodenprofil ist namentlich ein Absatz von Kalk, Gips, Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure ersichtlich. In ariden Regionen kommen auch lösliche Salze zum Absatz, Nitrate, Sulfate, Karbonate, Chloride.

Im Gegensatz zur Verwitterungszone ist die tiefer gelegene Sättigungszone geradezu die Zementationszone genannt worden. Es ist das Hauptcharakteristikum der unter dem Grundwasserspiegel gelegenen Gesteine, daß allmählich ihre Poren geschlossen werden: Sand wird in Sandstein umgebildet. Aber nicht nur die Poren werden geschlossen. Auch Spalten, Brüche, Höhlen werden ausgefüllt. Diese Ausfüllung ist jedoch nicht ein Beweis von geringerer Lösungsfähigkeit des Grundwassers. Dagegen sprechen Befunde wie die im Calumet- und Hecla-Konglomerat, dessen Porphyrgerölle häufig völlig aufgelöst und gelegentlich durch gediegen Kupfer ersetzt sind. Sondern neben der Zementation ist auch die Auflösung, ferner die Hydratbildung von Bedeutung. Oxydation und Karbonatbildung treten dagegen zurück. Sicherlich ist jedoch auch die Auflösung nicht gleicherweise erheblich wie in der Verwitterungszone. — Die Oxydation tritt dort ein, wo sauerstoffhaltiges Wasser

der oberen Zone vorhanden ist. Höchstens einige Meter tief unter dem Grundwasserspiegel findet sich in der Regel noch Sauerstoff. Freie Kohlensäure ist in großer Verbreitung im Grundwasser vorhanden, doch nicht von gleicher Wirkung, da die intensivste Kohlensäurequelle des oberen Horizontes, das organische Leben, fehlt. Hydratation hat in weitestem Umfange unter Volumvermehrung um 20 bis 25% statt. Die Zementationszone ist die Zone der Glimmer, Chlorite, Zeolithe, Serpentine, Epidote, von Limonit und Gibbsit. Die Hauptwirkung der Auflösung und des Absatzes sind Verkittung und metasomatische Vorgänge, Umwandlung von Mineralien in andere. Die Lösungsfähigkeit des Grundwassers ist bei dem mit der Tiefe zunehmenden höheren Druck und der höheren Temperatur wesentlich beträchtlicher sowohl für Gase wie für feste Körper. Bei der vorhandenen beständigen Strömung im Grundwasser werden die gelösten Stoffe immer wieder ausgetauscht. Es finden beständig Reaktionen statt, die vielfach zu Niederschlägen führen. — Neben diesen chemischen Vorgängen sind auch mechanische vorhanden; unter dem Druck der überlagernden Gesteinsmassen werden die Gesteine der Zementationszone diesem Druck entsprechend verändert oder zertrümmert. Von dem Grundwasser selbst ist mechanische Wirkung insofern vorhanden, als außer dem Gerölledruck der einzelnen Teile durchlässiger Gesteine der gleichmäßige Druck der zusammenhängenden Wassermasse hinzutritt.

Literatur. *Ch. van Hise, A Treatise on Metamorphism. Monograph U. S. Geological Survey* 47. *Washington 1904. — H. Höfer von Heimhalt, Grundwasser und Quellen. Hydrogeologie des Untergrundes. Braunschweig 1912. — K. Keilhack, Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde. Berlin 1912. — J. G. Richert, Die Grundwasser, mit besonderer Berücksichtigung der Grundwasser Schwedens. München und Berlin 1911. — Ch. Slichter, The Motions of Ground Waters. U. S. Geological Survey. Water Supply and Irrigation Paper* 67. *Washington 1902. — Water Supply and Irrigation Papers of the U. S. Geological Survey. Washington. — S. auch im Artikel „Quellen“.*

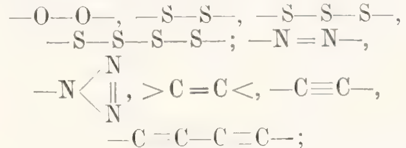
H. Stremme.

Gruppen.

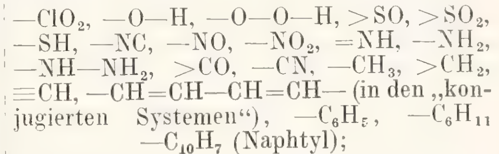
1. Homogene und heterogene Atomgruppen. 2. Gruppen als selbständige Stoffe. 3. Reaktivierende Gruppen. 4. Richtung des Einflusses reaktivierender Gruppen. 5. Aeußerung des Einflusses. 6. Der Grad der Reaktionsfähigkeit induzierter Atome. 7. Theorien über die Wirkungsursachen reaktivierender Gruppen.

In dem Artikel „Radikale“ sind die Auffassungen des Begriffes Radikal (= Rest) entwickelt und der Wert der Radikale für die Erkenntnis der rationellen Zusammensetzung chemischer Verbindungen — vor allem organischer — erörtert worden. Hier sollen die wichtigsten Gruppen von Atomen, die, wie z. B. die —OH und CH_3CO-Gruppe, bei einer Reihe von Umsetzungen unverändert von einer Verbindung in die andere übertragen werden können, im Zusammenhang abgehandelt werden.

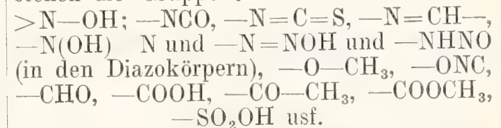
1. Homogene und heterogene Atomgruppen. Gruppen, die aus gleichartigen Atomen bestehen sind:



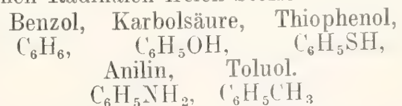
zu den Gruppen, die aus 2 verschiedenartigen Atomen zusammengesetzt sind, zählt man:



aus 3 verschiedenartigen Atomen bestehen die Gruppen:



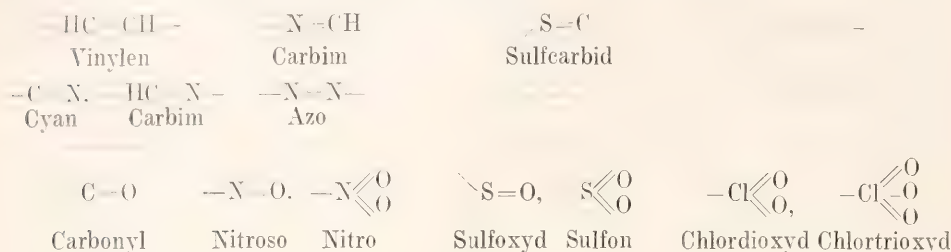
2. Gruppen als selbständige Stoffe. Einige der Atomgruppen können auch als selbständige Stoffe auftreten, wie ClO_2, O_2, S_x, SO_2, N_2, NO, NO_2, C_x, CO; andere polymerisieren sich bei den Versuchen, sie darzustellen, zu Molekülen, wie z. B. $(OH)_2$, $(NH_2)_2$, $(CN)_2$, $(CH_3)_2$, $(CH_2)_2$, $(CH)_2$, $(C_6H_5)_2$, $(CH_3CO)_2$. Das Auftreten von Atomgruppen wie —OH (Hydroxylgruppe oder Wasserrest), —SH (Sulfhydryl oder Schwefelwasserstoffrest), $—NH_2$ (Amidogruppe oder Ammoniakrest), $—CH_3$ (Methyl oder Methanrest) u. a. an Stelle eines Wasserstoffatomes ist mit mehr oder weniger großer Veränderung des Charakters der von solchen Radikalen freien Stoffen verbunden:



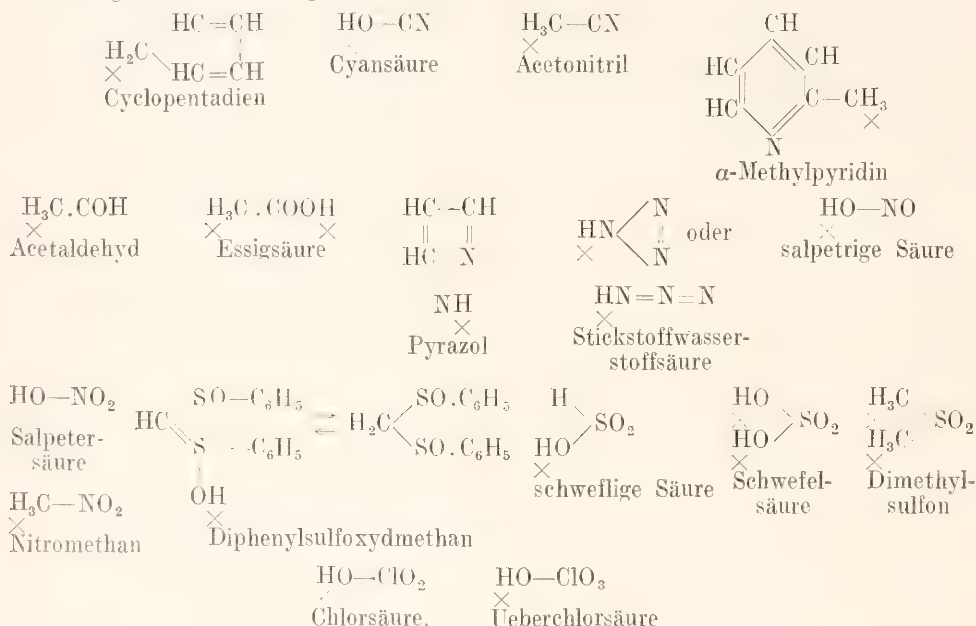
3. Reaktivierende Gruppen. In den meisten Fällen ist eine größere Reaktionsfähigkeit der Abkömmlinge festgestellt worden und zwar kommt die Reaktionsfähigkeit der Atomgruppe selbst, wie ihr Einfluß auf die Beweglichkeit anderer Atome der Verbindungen in Be-

tracht. Gruppen, die im letzteren Sinne induzieren, nennt man „reaktivierende Gruppen". Im Methanabkömmling CH_2-$(CN)_2$: Methylendicyanid oder Malonitril zeigen einerseits die Cyangruppen —CN eine Reaktionsfähigkeit ähnlich wie das Cyan $(CN)_2$ dem H, H_2O, H_2S, Alkohol usw. gegenüber, andererseits sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe $>CH_2$ infolge der Induktion der Cyangruppen reaktionsfähiger als im Methan. Die reaktionsfähige Methylengruppe kann man als „reaktive Gruppe" bezeichnen. Ueber das Verhalten der „Gruppen" aufweisenden Stoffe, wie der Chlorsäure ClO_2OH, Schwefelsäure $(HO)_2SO_2$, der Alkohole C_6H_5OH, Amine $C_6H_5NH_2$, Nitroso- und Nitroverbindungen C_6H_5NO und $C_6H_5NO_2$ vergleiche man die Sonderartikel, hier möge nur über die „reaktivierenden Gruppen" Ausführlicheres gesagt werden.

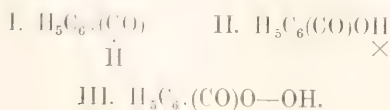
Zu ihnen sind zu zählen die Gruppen:



die in folgenden Verbindungen vertreten sind:

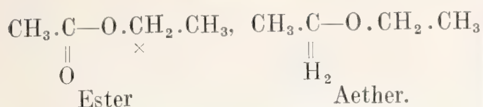


4. Richtung des Einflusses reaktivierender Gruppen. Unter dem Einfluß der reaktivierenden Gruppen werden Atome, die in 3-Stellung zu den Gruppen stehen, reaktionsfähig und zwar hauptsächlich Wasserstoffatome, die an Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff gebunden sind:

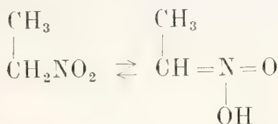


Im Benzaldehyd (I) und in der Benzoepersäure (III) sind die in 2- und 4-Stellung zur Karbonylgruppe befindlichen Wasserstoffatome wenig beweglich im Gegensatz zu dem in 3-Stellung befindlichen der Benzoesäure (II).

Die Unbeständigkeit der Ester von Säuren im Gegensatz zu Aethern kann im Sinne der erörterten Anschauungen so erklärt werden, daß im Ester das in 3-Stellung zur —CO-Gruppe befindliche C-Atom induziert wird.



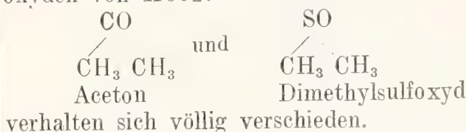
5. Aeußerung des Einflusses. Die Reaktionsfähigkeit der an O, N oder C gebundenen Wasserstoffatome, die unter dem Einfluß reaktivierender Gruppen stehen, äußert sich zum Teil in der Fähigkeit des Wasserstoffs in Lösungen als Ion aufzutreten, vgl. Benzoesäure (II) und Nitroparaffine:



oder im leichten Ersatz durch Halogen, bei der Einwirkung von Natrium + Halogenalkyl, salpetriger Säure, Diazoniumhydroxyd, Aldehyden, Estern usf. Aethylnitrolsäure entsteht aus salpetriger Säure und Nitroäthan: $CH_3CH_2NO_2 + ONOH \rightarrow CH_3.C(:NOH).NO_2$; $CHCl(COOR)_2$, $H_3C.CH(COOR)_2$, $HON = C(COOR)_2$, $C_6H_5NH-N = C(COOR)_2$, $CH_3CH = C(COOR)_2$ bilden sich auf diese Weise leicht aus $CH_2(COOR)_2$ Methandikarbonester oder Malonester; ebenso Acetessigester $CH_3CO.CH_2COOR$ aus Essigester + Essigester: $CH_3CO[OR + H]H_2C.COOR$.

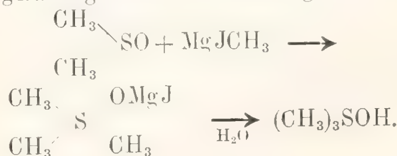
6. Grad der Reaktionsfähigkeit. Der Grad der Reaktionsfähigkeit hängt von der Art und der Anzahl der reaktivierenden Gruppen ab. Die Nitrogruppe dürfte eine stärkere Induktion verursachen als die Cyan-Gruppe und diese als die CO-Gruppe. In den Verbindungen $CH_3.COOR$, $CH_2(COOR)_2$, $CH(COOR)_2$ Methan-mono-di-trikarbonester nimmt manchen Reagentien gegenüber die Beweglichkeit des Wasserstoffs mit der Zunahme der Karboxalkylgruppen zu.

7. Die Theorien über die Wirkungsursachen der reaktivierenden Gruppen. Geraume Zeit schrieb man den Einfluß der reaktivierenden Gruppen allein dem Vorhandensein sogenannter negativer Elemente wie N und O zu. Von diesem Gesichtspunkte aus ließ sich jedoch das Ausbleiben der Reaktionen in Körpern wie $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 und anderen die „negativen" Halogene besitzenden Gruppen nicht erklären. Weiteren Aufschluß versprachen sich eine Reihe von Forschern von dem Studium der Beweglichkeit des mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffs in Säuren, die die verschiedensten negativen Elemente oder Radikale aufweisen. Es hatte den Anschein, daß der eingeschlagene Weg zum Ziele führen würde, da die Dissoziationskonstanten der Chlor-, Rhodan- und Cyanessigsäure 0,155, 0,265 und 0,370 die größere Wirkung des Cyans wie des Rhodans dem Chlor gegenüber zeigen, die Benzolsulfosäure sich stärker als die Benzoesäure erweist; aber es ist doch auch eine große Reihe von Fällen beobachtet, wo die Messungen entgegengesetzt den Erwartungen ausfielen (Thioglykolsäure ist stärker als Glykolsäure, aber Diglykolsäure stärker als Thiodiglykolsäure, so daß die Ansicht Vorländers, daß „eine allgemein gültige Beziehung zwischen der Natur der Radikale und dem elektrolytischen Leitvermögen von Basen und Säuren nicht besteht", Berechtigung hat. Henrich sieht den Grund der Wirkung der von ihm noch als „negative" Gruppen bezeichneten Atomgruppierungen in deren ungesättigtem Zustande, erklärt damit die Reaktionsunfähigkeit der Wasserstoffatome im Methylenchlorid und Chloroform und spricht den Satz aus: Für ein negatives Radikal ist es charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend —, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung z. B. doppelt oder dreifach untereinander gebunden sind. Kötz schließt seine Betrachtungen über reaktivierende Gruppen an einen zweiten Satz Henrichs an: „Diejenigen Atomgruppen, die den höheren Energiewert repräsentieren, sind es auch, die die stärksten negativen Wirkungen zeigen" und sagt, daß die Reaktionen erleichternde Wirkung einer Atomgruppe in einer chemischen Verbindung von der Menge der ihr innewohnenden freien Energie abhängt, die dadurch mehr oder weniger verausgabt wird, daß die Gruppe — falls sie nicht selbst in Reaktion tritt: $(CH_3)_2CO + H_2NOH = H_2O + (CH_3)_2CNOH$ — Elemente ihrer Umgebung induziert: $CH_3CO.CH\,H_2 + OHC.C_6H_5 \rightarrow CH_3COCH = CHC_6H_5$. Darin sieht er das Maß für den Grad der Sättigung, nicht nur in der doppelten oder dreifachen Bindung. Für diese Ansicht sprechen Versuche mit Sulfoxyden von Kötz:



verhalten sich völlig verschieden.

Im Aceton ist die CO-Gruppe reaktionsfähig HCN, H_2SO_3 usw. gegenüber, und auch die Methylgruppen zeigen Beweglichkeit ihrer Wasserstoffatome; die Sulfoxyde reagieren mit ihrer SO-Gruppe nicht einmal nach Grignard gemäß der Gleichung:



Die SO-Gruppe hat keine freie Energie und kann demnach auch ihre Umgebung nicht induzieren, was in der Unbeweglichkeit der H-Atome ihrer Methyl- und Methylengruppen zum Ausdruck kommt (vgl. dagegen Hinsberg).

Literatur. ***F. Henrich,*** *Theorien der organischen Chemie, S. 83. Leipzig 1912.* — ***A. Kötz,*** *Betrachtungen über die Reaktivität schwefelhaltiger Atomgruppierungen. Nernst Festschrift, S. 227, Halle 1912.* — ***O. Hinsberg,*** *Ueber die Sulfoxyd- und Sulfongruppe, Journal für praktische Chemie. Neue Folge, Band 85, S. 337. Leipzig 1912.*

F. A. Kötz.

Grus

bezeichnet die Zerfallprodukte grobkörniger Gesteine z. B. Granitgrus.

v. Guericke
Otto.

Geboren am 20. November 1602 in Magdeburg, gestorben am 11. Mai 1686 in Hamburg. Er war der Sohn eines Magdeburger Patriziers, besuchte zunächst die Stadtschule seiner Vaterstadt, ging dann als Student der Rechte nach Leipzig, später nach Helmstedt und Jena und schließlich nach Leyden, wo er sich der Mathematik und Physik zuwandte. Nach Reisen durch Frankreich und England kehrte er in seine Vaterstadt zurück und wurde dort 1627 Ratsherr. Nach der Zerstörung Magdeburgs 1631 ging Guericke als schwedischer Oberingenieur nach Erfurt, kehrte 1636, als Magdeburg wieder in den Händen der Schweden war, zurück, und beteiligte sich tatkräftig an dem Aufbau und der Wiederbefestigung der Stadt. 1646 wurde er zum Bürgermeister gewählt und unternahm im Interesse der Stadt eine Anzahl Reisen zu diplomatischen Zwecken. 1681 legte er sein Amt nieder und verbrachte die letzten Lebensjahre bei seinem Sohn in Hamburg; seine Leiche wurde nach Magdeburg überbracht. Der alte philosophische Streit über den „Horror vacui" gab Guericke Anlaß, die Frage des leeren Raumes auf experimentellem Wege zu untersuchen und führte ihn zur Erfindung der Luftpumpe (wahrscheinlich im Jahre 1652), die er auf dem Reichstag zu Regensburg 1654 zunächst einem Kreis von Freunden, daraufhin dem Kaiser und den versammelten Fürsten vorführte. Die dabei verwendeten kupfernen Halbkugeln sind unter dem Namen der Guerickeschen oder Magdeburger Halbkugeln bekannt. Erst dort in Regensburg hat Guericke Torricellis Barometerversuch kennen gelernt, war also in seiner Vorstellung vom Luftdruck davon nicht beeinflußt. 1661 konstruierte Guericke ein Manometer und 1663 eine primitive Elektrisiermaschine, bestehend aus einer rotierenden Schwefelkugel, der als Reibzeug die flache Hand diente, und entdeckte damit die elektrische Abstoßung, Leitungsfähigkeit und Induktion. 1663 vollendete er sein großes Werk „Experimenta Nova Magdeburgica De Vacuo Spatio etc.", das aber wegen Ungunst der Verhältnisse erst 1672 erschien. Guericke war in erster Linie ein geschickter Experimentator, doch zeichnen sich seine Untersuchungen durch große theoretische Gesichtspunkte aus. Auf mehr als einem Gebiet hat er die Wissenschaft bereichert, zu einer Zeit kriegerischer Wirren und tiefster Erschöpfung des Vaterlandes.

Literatur. ***Hoffmann,*** *Otto von G. Magdeburg 1874.* — ***F. Poske,*** *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft,* 4, *S. 362, 1902.* — ***A. Slaby,*** *O. v. G., Festvortrag. Berlin 1907.*

E. Drude.

Gufferlinie

= Mittelmoräne (vgl. den Artikel „Eis").

v. Gümbel
Karl Wilhelm.

Er stammte aus einer Försterfamilie und wurde am 11. Februar 1823 zu Dannenfels in der Rheinpfalz geboren, bezog 1843 die Universität München, um sich, seiner Neigung folgend, dem Studium der Naturwissenschaften und der Bergbaukunde, insbesondere der Geologie zu widmen, hörte in Heidelberg bei C. v. Leonhard und bestand 1848 das bergmännische Staatsexamen. 1851 erhielt er einen Ruf als „leitender Geognost" an die General-Bergwerk- und Salinen-Administration in München. 47 Jahre lang hat er diese Stellung bekleidet und sich um die geologische Erforschung Bayerns ein hervorragendes Verdienst erworben. 1862 verlieh ihm die Universität Jena den Ehrendoktor, 1863 wurde er Bergrat; zugleich gab man ihm eine Ehrenprofessur für Geologie und Markscheidekunst an der Universität München. 1868 wurde er Professor der Geologie an der dortigen technischen Hochschule und nach Knorrs Tod Direktor des königlichen Oberbergamts. Die Stadt München verlieh ihm 1889 das Ehrenbürgerrecht in Anerkennung seiner Verdienste um das Zustandekommen der Wasserversorgung. Er starb am 18. Juni 1898.

v. Gümbel war ein Geologe von ungewöhnlicher Bedeutung und bezüglich seiner publizistischen Tätigkeit enorm fruchtbar. Ueber 200 Nummern umfaßt das Verzeichnis seiner Werke, das die Ergebnisse seiner allerdings 54jährigen Wirksamkeit darstellt. Er war „der anerkannte Geologe Bayerns". Sein bedeutendstes Werk ist die „Geognostische Beschreibung des bayrischen Alpengebirges und seines Vorlandes", die 1861 erschien im Anschluß an fünf große geologische Uebersichtskarten im Maßstab 1:100000. Die darin enthaltene Gliederung der mesozoischen und tertiären Ablagerungen lieferte die Grundlage für die Erforschung der gesamten Ostalpen. Ebenso grundlegend sind die „Geognostische Beschreibung des ostbayrischen Grenzgebirges oder des bayrischen und oberpfälzischen Waldgebirges",

die 1868, und die „Geognostische Beschreibung des Fichtelgebirges mit dem Frankenwalde und dem westlichen Vorlande", die 1879 erschien. Sein Lebenswerk krönte er mit seinem 1894 herausgegebenen Werke „Geologie von Bayern", das die Gesamtergebnisse seiner langjährigen Forschungen enthält. Die geologischen Verhältnisse des ganzen Landes sind darin in ausführlicher Weise klargelegt. Es zeigt uns, wie bewandert v. Gümbel auf den verschiedenartigsten Gebieten wie Mineralogie, Petrographie, Paläontologie, Stratigraphie und Tektonik war. Weniger erfolgreich war seine Lehrtätigkeit, da er im Vortrag nicht glänzend war und durch seine unpädagogische Ueberfülle des dargebotenen Stoffes die Studierenden abschreckte.

Literatur. ***C. Voit,*** *Nekrolog auf Wilhelm Gümbel. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften. München 1899. —* ***A. v. Ammon,*** *Nekrolog mit vollständigem Schriftenverzeichnis. Geognostische Jahreshefte, 1898. — Allgemeine Deutsche Biographie, Bd. 49, S. 623 bis 627.*

O. Marschall.

Guyton de Morveau.

Geboren am 4. Januar 1737 zu Dijon, gestorben am 2. Januar 1816 zu Paris, war zunächst in seiner Vaterstadt Generaladvokat, dann zugleich Professor der Chemie an der dortigen Akademie, bis er 1787 infolge seines Versuches, eine chemische Nomenklatur einzuführen, mit Lavoisier zusammentraf, als dessen Mitarbeiter er an der Ausgestaltung des neuen antiphlogistischen Systems tätigen Anteil nahm. Abgesehen von einer Reihe von Experimentaluntersuchungen auf analytischem und technischem Gebiete sind seine Bemühungen, den Luftballon für kriegerische Zwecke (in der Schlacht von Fleurus) zu verwenden, erwähnenswert. Seine politische Tätigkeit in der Nationalversammlung und im Konvent der Revolution war wenig rühmlich. Seine Abhandlungen sind in den von ihm mitbegründeten Annales de Chimie und früher in den Mémoires de Dijon veröffentlicht.

E. von Meyer.

Gymnospermae.

Nacktsamige Pflanzen.

Einleitung. I. Ordnung, Cicadinae, II. Ordnung, Ginkgoinae. III. Ordnung, Coniferae. IV. Ordnung, Gnetinae.

Einleitung. Die Gymnospermen tragen ihre Samenanlagen frei auf der Oberfläche ihrer Fruchtblätter, sie sind in dieser Hinsicht weniger hoch organisiert als die mit geschlossenen Fruchtknoten, welche die Samenanlagen bergen, ausgerüsteten Angiospermen. Sie sind phylogenetisch älter als diese und die jetzt lebenden Gymnospermen stellen die Ueberreste einer in früheren Erdperioden weit mächtiger entwickelten Pflanzenklasse dar. Man unterscheidet vier Ordnungen, die untereinander so große Unterschiede besitzen, daß sie vorteilhaft getrennt besprochen werden. Diese Ordnungen sind die Cycadinae, Ginkgoinae, Coniferae und Gnetinae. Allen gemeinsam ist das Merkmal der Nacktsamigkeit und daß sie ausschließlich Holzgewächse von freilich sehr verschiedenem Habitus darstellen.

Die Gymnospermen schließen sich nach unten an die Pteridophyten an, mit denen sie ihrer Mehrzahl nach den Besitz von Archegonien und zum Teil auch denjenigen von beweglichen Spermatozoiden als männlicher Organe teilen, wie bei der Fortpflanzung der Gymnospermen näher dargelegt wird (vgl. den Artikel „Fortpflanzung der Pflanzen"). Der Anschluß an die Angiospermen wird vermittelt durch die Gattung Gnetum, der Archegonien als weibliche Organe fehlen, und deren Embryosack dadurch demjenigen der Angiospermen mehr ähnelt, als der irgendeiner anderen gymnospermen Pflanze.

I. Ordnung Cycadinae.

Vegetationsorgane. Die Cycadeen stellen mehr oder weniger ansehnliche Holz-



Fig. 1. Cycas Normanbyana, links. Die beiden Pflanzen rechts: Cycas media. Aus Engler-Prantl.

gewächse dar, die gegenwärtig ausschließlich in tropischen oder subtropischen Ländern beheimatet sind. Ihr stattlicher Stamm erreicht bei einigen Arten erhebliche Höhe und schließt mit einer Rosette steifer, lederiger Fiederblätter ab, die vielfach 1 bis 3 m Länge erreichen können (Fig. 1).

Stamm. Der Stamm zeigt im Querschnitt einen mächtigen Markkörper, umgeben von einem Ring kollateraler Gefäßbündel mit Spiral- und Treppentracheiden im Holzteil (Fig. 2). Ein in normaler Weise auftretendes Kambium vermittelt das Dickenwachstum. Bei vielen Arten tritt nach einiger Zeit außerhalb des primären Kambiums ein neuer Kambiumring auf, so daß, wenn der Vorgang sich wiederholt, schließlich eine Anzahl sich ringförmig umgebender Kambiumringe vorliegen. Eine dicke parenchymatöse Rinde umhüllt den relativ schmächtigen Holzkörper. Innerhalb der Rinde sind in allen Richtungen durchtretende Blattspurstränge sichtbar. Schleimgänge sind besonders im Mark und in der Rinde häufig.

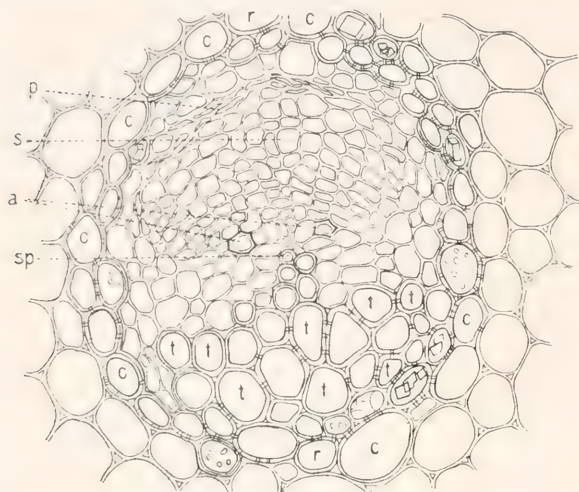


Fig. 2. Kollaterales Bündel von Cycas revoluta (Blattstiel). t Treppentracheiden, sp Spiraltracheiden a vereinzelte innere Treppentracheiden, s Siebteil, c Scheide des Bündels, p obliterierte Siebröhren. Aus Engler-Prantl.

Wurzel. Die Wurzel besitzt einen axilen, meist diarchen Gefäßbündelring mit denselben Holzelementen wie der Stamm. Bei Verfolgung des Gefäßbündelverlaufes im Hypocotyl zeigt sich, daß von den vier oder sechs Strängen, die sich aus den Cotyledonen im Hypocotyl vereinen, zwei oder vier blind auslaufen und nur zwei in die Wurzel sich fortsetzen. Ein Dickenzuwachs der Wurzeln findet durch ein auf der Innenseite der Siebteile auftretendes Kambium statt. Oberflächliche oder aufwärts wachsende Wurzeln verschiedener Cycadeen werden von Anabaenakolonien bewohnt, die auch wohl an den Deformationen solcher Wurzeln beteiligt sein dürften.

Blätter. Die Blätter entstehen bei der Mehrzahl der Cycadeen zu vielen in einem gemeinsamen Triebe, seltener einzeln in Aufeinanderfolge. Sie sind in der Jugend mit ihren Fiederchen gegen die Oberfläche hin eingekrümmt oder eingerollt. Der anatomische Aufbau der Blätter zeigt eine sehr dickwandige und zweischichtige Epidermis, der in erster Linie die lederig derbe Beschaffenheit der Blätter zuzuschreiben ist. Darunter folgt eine im Querschnitt lang gestreckte Palisadenschicht und in der Mittellinie finden sich bisweilen noch längere, farblose Zellen, die rechtwinkelig zur Palisaden schicht verlaufen. Dann erst folgt das Schwammparenchym. Die Spaltöffnungen sind auf die einfach ausgebildete Epidermis der Unterseite beschränkt und tief ins Blattgewebe eingesenkt. Die Blattnervatur besteht entweder nur aus einer Mittelrippe oder es finden sich daneben seitliche Abzweigungen oder das Blatt wird von mehreren parallel laufenden Rippen durchzogen, die alle einander gleichwertig sind. Gefäßbündel der Rippen sind kollateral gebaut (vgl. Fig. 2). Abwechselnd mit diesen großen Laubblättern treten kleine Niederblätter auf, die persistieren und zusammen mit den Basalresten der abgestorbenen Laubblätter die Stammoberfläche bedecken. Die Lebensdauer der Laubblätter ist eine mehrjährige, wenigstens kann man an Gewächshausexemplaren drei oder auch vier derartige Blatttriebe in der Gipfelrosette vertreten finden

Stammverzweigung. Eine Verzweigung der Stämme ist bei den weiblichen Cycaspflanzen, die ihre Sporophylle abwechselnd mit den Laub- und Niederblättern hervorbringen, fast ausgeschlossen. Bei den zapfentragenden übrigen Arten setzt eine unter dem terminalen Zapfen hervorbrechende Knospe den Stamm fort, der dann also ein Sympodium bildet. Offen zutage tretende Verzweigung ist verhältnismäßig selten, tritt aber etwa nach Verletzung des Stammscheitels oder durch Gabelung des Vegetationspunktes auf.

Blüten. Die Cycadeenblüten sind stets eingeschlechtig und diöcisch verteilt. Sie besitzen keinerlei Hüllblätter, sondern bestehen nur aus den meist in Zapfen zu-

Fig. 3. Cycas revoluta. Aus dem Bonner Lehrbuch.

sammentretenden Sporophyllen. Nur die weiblichen Cycaspflanzen (Fig. 3) lassen ihre, den Laubblättern noch in der Form ähnelnden Sporophylle, wie diese, rosettig in großer Menge am Scheitel hervorsprossen (Fig. 3). Die Samenanlagen stehen in größerer Zahl randständig am basalen Teil dieser Sporophylle.

Alle übrigen Cycadeen treiben terminale Zapfen, oft von gewaltiger Größe, deren Sporophylle entweder flache hexagonale Felder auf der Zapfenoberfläche bilden oder noch in Fortsätzen ver-

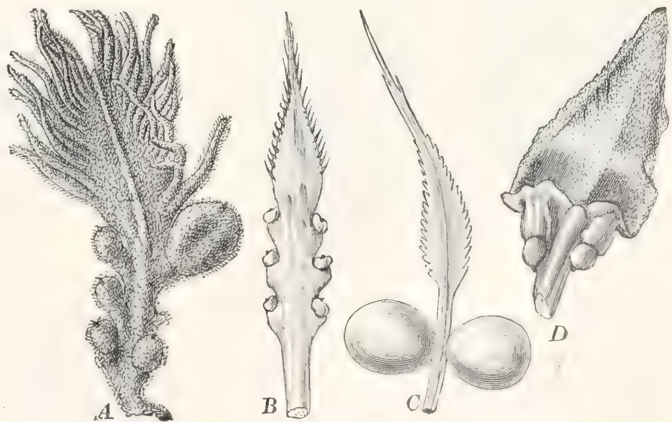


Fig. 4. Weibliche Sporophylle, die mehr und mehr reduzierte Lamina zeigen. A Cycas revoluta, B Cycas circinalis, C Cycas Normanbyana, D Dioon edule. Aus Engler-Prantl.

schiedener Form und Länge Andeutungen der reduzierten Lamina zeigen (Fig. 4). Die

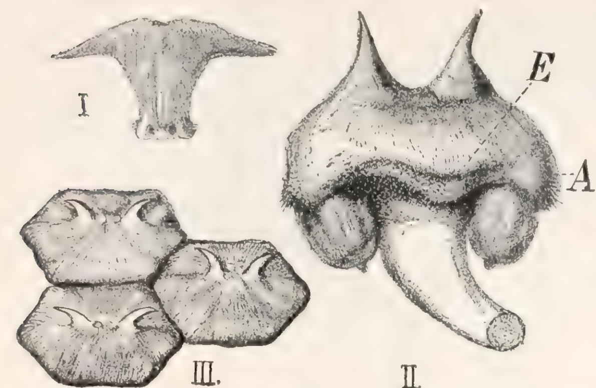


Fig. 5. Ceratozamia robusta. I Junges, noch flaches Sporophyll. Samenanlagen ganz am Grunde. II Aelteres Sporophyll mit zwei Samenanlagen. A Anschwellung unter der Samenanlage. III Außenansicht dreier Sporophylle. Aus Goebel, Organographie.

Samenanlagen stehen dann auf dem gegen die Achse hin nach innen gebogenen Rand der Sporophylle, meist in Zweizahl (Fig. 5). Zur Zeit der Blüte weichen die Sporophylle soweit auseinander, daß freier Zutritt für den Pollen ermöglicht wird (Fig. 5b).

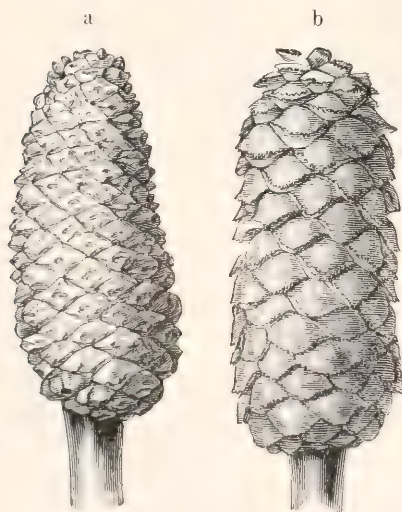


Fig. 5a. Geschlossener weiblicher Zapfen von Encephalartos Hildebrandtii. Aus Engler-Prantl.
Fig. 5b. Zur Bestäubung geöffneter weiblicher Zapfen von Encephalartos villosus. Aus Engler-Prantl.

Die männlichen Sporophylle stehen auch bei Cycas, wie bei allen übrigen Gattungen in Zapfen, die in unreifen Stadien den weiblichen ganz ähnlich sehen. Im fertigen Zustande zeigen sie aber ihre ganze untere Fläche mit einer großen Menge von Pollensäcken bedeckt, die zu dreien oder vieren gruppiert zu sein pflegen und sich bei der Reife mit einem quer über den Scheitel verlaufenden Risse öffnen, um den Pollen zu entlassen (Fig. 6 und 7).

Ueber weitere Entwickelung der Samenanlagen und Pollenkörner vgl. den Artikel „Fortpflanzung der Gymnospermen".

Samen und Keimung. Aus der Samenanlage entwickelt sich nach stattgehabter Befruchtung der Samen. Sein äußeres Gewebe ist häufig etwas fleischig und wohl meist lebhaft gefärbt, was mit der Samenverbreitung durch angelockte Tiere in Beziehung stehen dürfte. Der Samen umschließt einen großen, von massigem Nährgewebe, dem Endosperm, umgebenen Embryo (Fig. 8),

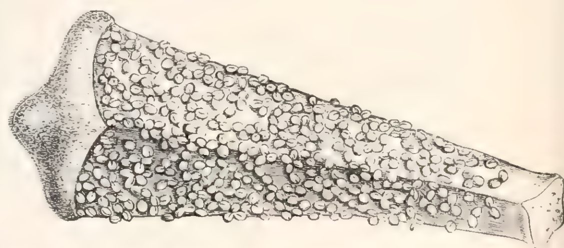


Fig. 6. Staubblatt von Cycas circinalis. Unterseite mit Pollensäcken. Aus Engler-Prantl.



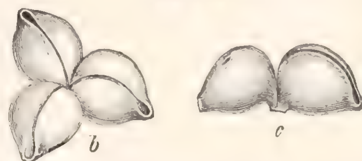


Fig. 7. Zamia integerrima. a Staubblatt von unten, b Gruppe von Pollensäcken von oben, c von der Seite.

an dem ein Wurzelende, zwei Kotyledonen und das dazwischen eingeschobene Hypocotyl, in die scheitelständige Plumula endend, zu erkennen sind. Die beiden Kotyledonen pflegen miteinander zu verwachsen. Bei der Keimung bleiben sie im Samen und fungieren als Nährstoffzuleiter aus dem Endosperm. Der erste Austritt des Embryos erfolgt am Orte der früheren Mikropyle, wo das Wurzelende des Embryos die Samenschale durchbricht und, ins Freie gelangt, sich alsbald abwärts krümmt. Die ersten Blätter sind meist Niederblätter, das erste Laubblatt besitzt zunächst erheblich weniger Fiederchen als an der erwachsenen Pflanze zu beobachten sind (Fig. 9).

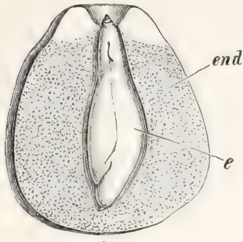


Fig. 8. Cycas circinalis. Samenlängsschnitt. end Nährgewebe, e Embryo.

Systematik und geographische Verbreitung. Nach der Eigenart ihrer weiblichen Sporophylle könnte man eine Familie der Cycadaceen mit rosettig gestellten Sporophyllen, deren jedes zwei bis sechs Samenanlagen führt, von den Zamiaceen unterscheiden, welche zapfenförmige weibliche Blüten mit stets nur zwei Samenanlagen an jedem Sporophyll besitzen. Die Gattungen Cycas, mit mehreren Arten, Bowenia und Makrozamia sind die wichtigsten südostasiatisch-australischen Gattungen; Stangeria und Encephalartos gehören Südafrika an; Zamia, Ceratozamia, Dioon und Microcycas sind in Zentralamerika (Mexiko, Kuba) zu Hause. Ihre Individuenzahl ist nirgends groß; es ist deutlich eine langsam aussterbende Ordnung, die in den Cycadinen vorliegt.

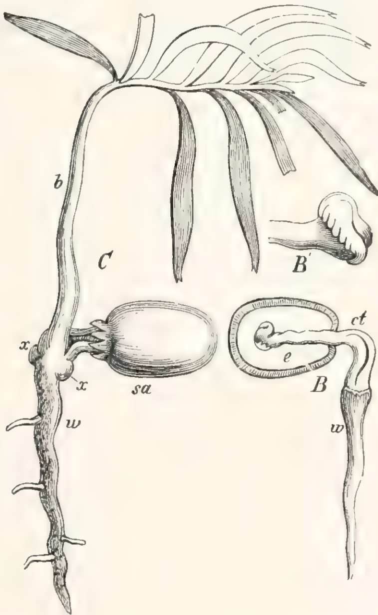


Fig. 9. Zamia spiralis. Keimung. B Keimungsbeginn, B′ das erste gefiederte Blatt, C Keimpflanze. ct Cotyledonen an ihrer Spitze verwachsen, w Hauptwurzel, e Endosperm, b Blatt, xx Anlage später aufwärts wachsender Seitenwurzeln.

II. Ordnung Ginkgoinae.

Vegetationsorgane. Zu den Ginkgoinae gehört nur die eine überlebende Art Ginkgo biloba. Ginkgo ist ein im westlichen China noch waldbildender, stattlicher Baum, der seit langer Zeit in Japan kultiviert, jetzt auch in Europa weit verbreitet ist und mit seinem sich jährlich erneuernden, schönen, Adiantum-ähnlich geformten Laub von besonders lebhaftgrüner Färbung, eine Zierde unserer Gärten bildet (Fig. 10).

Gliederung. Ginkgo erreicht eine Höhe von ca. 30 m, seine Aeste sind fast horizontal weit ausgebreitet und gliedern sich in Lang- und Kurztriebe. Die Langtriebe vermitteln die eigentliche Verzweigung des Baumes, sie sind mit wechselständigen Blättern besetzt; in den Blattachseln entstehen die im nächsten Jahre zu Kurztrieben auswachsenden Knospen. Die Blätter der Kurztriebe stehen büschelig beisammen und geben dem Baume das charakteristische Aussehen.

Stamm. Der anatomische Aufbau des Baumes ist dem der Cycadeen gegenüber sehr abweichend, vielmehr dem der Coniferen gleichend, zu denen Ginkgo lange Zeit gerechnet ward, bis das Auffinden der Spermatozoiden im Pollenschlauch ihm eine Stellung neben den Cycadeen anwies. An ein schmächtiges zentrales Mark schließen sich die in einfachem Ringe liegenden primären Gefäßbündel kollateraler Art an, deren Kambium beim Beginn des Dickenwachstums in Tätigkeit tritt und in normaler Weise nach und nach einen mächtigen Holzkörper aufbaut. Die Rinde bleibt demgegenüber verhältnismäßig dünn, sie führt Bastfasern und wird bereits im ersten Jahre durch ein unter dem Hypoderm entstehendes Periderm ersetzt. Harzgänge kommen in der Rinde und im Marke vor.

Wurzel. Die Wurzel geht aus einer diarchen Keimlingswurzel durch normales Dickenwachstum hervor; die diarche Struktur der Keimlingswurzel steht, wie bei den Cycadeen, mit vier Strängen innerhalb jedes der beiden Kotyledonen in Verbindung, die durch

Verzweigung aus dem zunächst in sie eintretenden einfachen Strange hervorgehen.

Blätter. Das Blatt von Ginkgo besitzt besonderes Interesse. Es ist mehr oder minder lang gestielt und verbreitert sich aus dem Stiel plötzlich zu einer Adiantum-ähnlich gestalteten Spreite, die am leicht gewellten Außenrande gerade in der Mitte einen mehr oder minder tiefen Einschnitt aufweist. An den auch in der Größe oft etwas zurückbleibenden Blättern der Kurztriebe pflegt der Einschnitt minder tief zu sein oder zu fehlen. Der anatomische Bau des Blattes weist unter der ziemlich derben Epidermis eine Palisadenschicht auf, darauf folgt ein lockeres Schwammparenchym, dessen Zellen zwischen den Nerven oft länger gestreckt sind. Die Spaltöffnungen bleiben auf die Epidermis der Unterseite beschränkt. Die Nervatur ist eine streng dichotome, von einem in das Blatt eintretenden doppelten Bündelstrang ausgehend. Abweichend von der Mehrzahl der Gymnospermen ist es, daß die Blätter jährlich vom Baume abgeworfen werden.



Fig. 10. Ginkgo biloba. Männlicher Kurztrieb mit Blüte. a, b Staubblätter, c weibliche Blüte, d Frucht, e Steinkern daraus, f derselbe im Querschnitt, g im Längsschnitt nach Ausbildung des Embryo, h weibliche Blüte mit ausnahmsweise zahlreichen Samenanlagen. Aus Engler-Prantl.

Blüten. Die Blüten von Ginkgo sind diöcisch verteilt, sie gehen bei beiden Geschlechtern aus Kurztrieben hervor, wo sie in den Achseln der obersten Niederblätter oder der Laubblätter entstehen. Die weiblichen Blüten sind lang gestielt, meist zu zweien auf je einer flachtellerförmigen, Cupula-ähnlichen Bildung inseriert. Man betrachtet diesen Teller am besten wohl als Rest des Sporophylls, das eine einzige Samenanlage auf sich trägt. Bisweilen sind eine größere Zahl von Samenanlagen auf gemeinsamem Stiele vereinigt, die alsdann noch jede einzeln mit kurzem Stiele, der dem Sporophyll zuzurechnen wäre, am gemeinsamen Blütenstiel sitzen. Derartige weibliche Blüten stehen oft zu vielen an einem Kurztrieb zusammen, sie bestehen zur Zeit der Blüte nur aus einem winzigen, vom Integument umhüllten Nucellus.

Die männlichen Blüten stellen kurze Aehrchen dar, an deren Spindel die einzelnen, ebenfalls sehr reduzierten Sporophylle sitzen, deren jedes zwei Pollensäcke seitlich angeheftet trägt. Auch die männlichen Blüten brechen oft in größerer Zahl auf ein und demselben Kurztrieb hervor. Die Pollensäcke öffnen sich durch einen der Länge nach über den Scheitel verlaufenden Riß (über die weitere Entwickelung vgl. den Artikel „Fortpflanzung").

Der Samen gleicht dem der Cycadeen in seiner fleischigen äußeren und der vom Fleisch umschlossenen Steinschale. Die Entwickelung des Embryo findet erst nach Abfall des Samens vom Baum statt und der reife Samen enthält dann einen großen, mit zwei Kotyledonen versehenen Embryo von Endosperm umgeben. Die Keimung erfolgt hypogäisch; der Keimsproß trägt zunächst einige kleine Schuppenblätter, bevor die charakteristische Blattform in zuerst besonders tief gespaltenen Blättern einsetzt.

Ginkgo war früher ein weit verbreiteter Baum, wie aus den zahlreichen paläophytologischen Resten, besonders der charakteristischen Blätter hervorgeht, die sich bereits in der Kohlenformation beginnend durch alle jüngeren Schichten verbreitet finden. So ist erwiesen, daß Ginkgo oder nahe Verwandte des Baumes früher in Europa, Sibirien, China, Japan, Australien und Nordamerika gelebt haben.

III. Ordnung Coniferae.

Morphologie. Die größte Ordnung der jetzt lebenden Gymnospermen, diejenige der Coniferen, wird nach der Form ihrer Blätter wohl unter der Bezeichnung der Nadelhölzer zusammengefaßt. Und in der Tat ist

die Belaubung durchweg nadelartig, nur die Gattung Agathis und vielleicht auch ein paar Species der Gattungen Araucaria und Podocarpus haben breitere Blätter, die nicht mehr gut als Nadeln bezeichnet werden dürften. Abgesehen von der Form der Blätter ist ein ebenso durchgreifendes Merkmal ihre verlängerte Lebenszeit: die Nadelhölzer sind immergrüne Bäume oder Sträucher, deren Blätter meist ca. 4 Jahre, bei Araucarien, Agathis u. a. sogar 10 Jahre auszuhalten pflegen; nur Larix, Taxodium distichum und Glyptostrobus werfen ihr Laub alljährlich von sich.

Ein ebenso allgemeines Kennzeichen der Coniferen ist die Gliederung in Kurz- und Langtriebe, die den charakteristischen Habitus bedingt, der außerdem von dem korrelativen Wachstumsausmaß und der Wachstumsrichtung des Hauptsprosses und seiner Seitensprosse abhängt. So ist der streng pyramidale Aufbau der Araucarien, Picea, Abies und Pinus, solange wenigstens die unteren Seitenzweige erhalten sind, ja bekannt. Aeltere Bäume pflegen dagegen eine schirmförmig ausgebreitete Krone über ihrem relativ schlanken und hohen Stamme auszubreiten.

Anatomie. Wie der morphologische Aufbau, so ist auch die Anatomie der Coniferen sehr einheitlich. Die Keimlinge zeigen auf dem Stammquerschnitt einen Ring von kollateralen Gefäßbündeln um einen schmächtigen Markkörper. Die Siebteile der Gymnospermen entbehren freilich der bei den Angiospermen allgemein vorhandenen Geleitzellen. Durch ein zwischen Sieb- und Gefäßteil auftretendes Kambium werden nach innen ein mächtiger Holzkörper, nach außen neue Sieb- und Parenchymelemente als Rinde entwickelt, deren äußere Bekleidung nach Absterben der Epidermis durch reichliches Periderm gebildet wird. Charakteristisch ist, daß das sekundäre Holz keinerlei Gefäße besitzt, sondern ausschließlich aus Holzfasern und Tracheiden mit behöften Tüpfeln auf ihren Radialwänden, neben Holzparenchym und Markstrahlgewebe aufgebaut wird. Somit ist das Coniferenholz außerordentlich einheitlich, nur in der Weite der einzelnen Elemente, Einreihigkeit oder (bei einigen Cupressineen) Zweireihigkeit der Markstrahlen, Vorhandensein von Spiralleistenverdickungen in den Tracheiden (bei Taxus und Verwandten) und anderen kleineren Abweichungen lassen sich Coniferenhölzer voneinander unterscheiden.

Im Bau der Rinde sind größere Verschiedenheiten zu beobachten, doch stimmen alle Coniferen, mit alleiniger Ausnahme von Taxus, in dem Besitze von großen, mit Epithelzellen ausgekleideten Harzgängen in der Rinde überein. Bei den Abietineen sind sie auch im Holze vorhanden und hier stehen mit den durch den Jahreszuwachs längs durchlaufenden Harzgängen diejenigen der Seitenzweige und auch der Blätter in Verbindung, während sonst in der Regel die Rindenharzgänge die Endigungen der aus den Blättern kommenden Gänge darstellen. Ihre Entstehung ist durchweg schizogen, daneben bilden sich bei verschiedenen Arten weiterhin lysigene Harzräume aus (Fig. 11 bis 14).

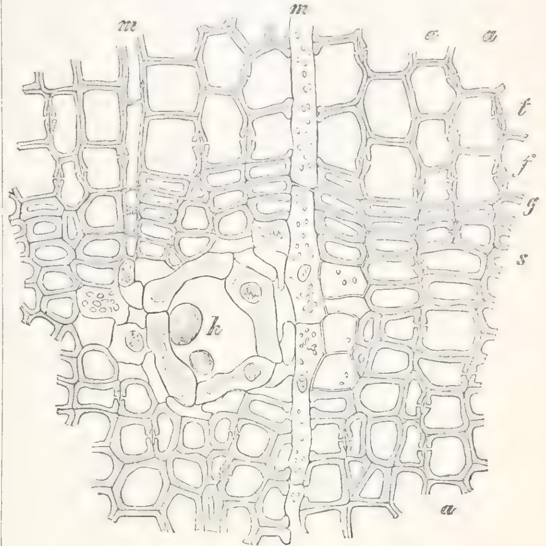


Fig. 11. Querschnitt durch das Kiefernholz mit Jahresgrenze g, f Frühholz, s Spätholz, t Hoftüpfel, h Harzgang, m Markstrahl, a bis a eine sich nach außen verdoppelnde Tracheidenreihe. Aus dem Bonner Lehrbuch.

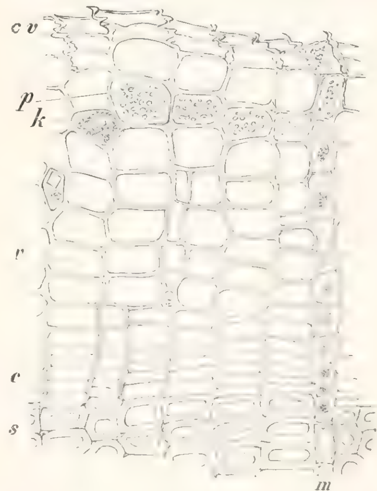


Fig. 12. Querschnitt durch Kambium c, Spätholz s und Rinde der Kiefer. v Siebröhren, p Rindenparenchym, zum Teil mit Kristallen k, cv obliterierte ältere Siebröhren, m Markstrahl. Aus dem Bonner Lehrbuch.

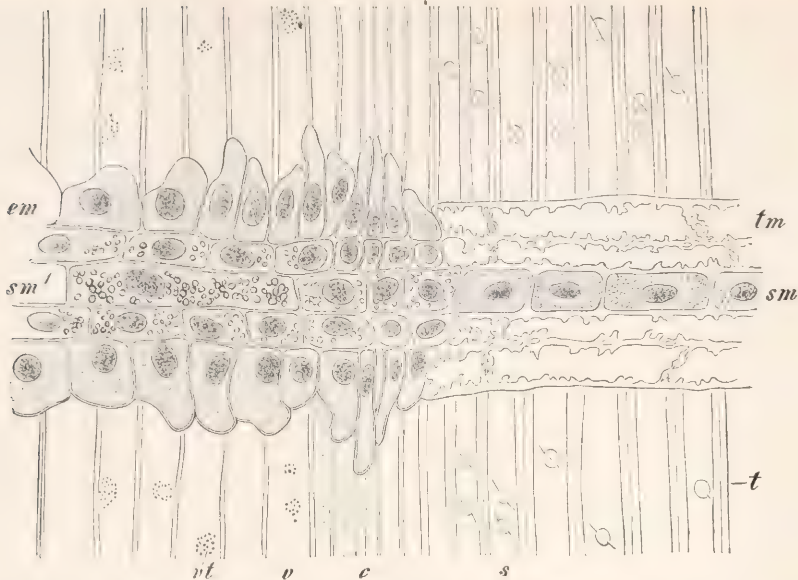


Fig. 13. Radialer Längsschnitt durch den Kiefernstamm. Mit dem Kambium c, den Holztracheiden s mit ihren Hoftüpfeln t und den Siebröhren v; vt Siebtüpfel, tm tracheidale Markstrahlzellen, sm stärkeführende Markstrahlzellen im Holz, sm' in der Rinde, em eiweißführende Markstrahlzellen. Aus dem Bonner Lehrbuch der Botanik.

Wurzel. Die Wurzel der Coniferenkeimlinge entwickelt sich meist als Pfahlwurzel weiter. Sie ist von normalem Bau, der Scheitel mit einer Wurzelhaube bedeckt, der Zentralzylinder mit einer der Zahl der Kotyledonargefäßbündel entsprechenden Zahl abwechselnd liegender Holz- und Siebteile versehen, wenn nicht vor Eintritt in die Wurzel sich zwei Gefäßbündel vereinigen, wie bei Araucaria. Der

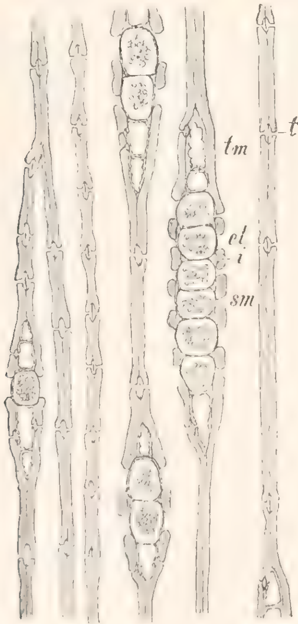


Fig. 14. Tangentialer Längsschnitt durch das Spätholz der Kiefer. t Hoftüpfel, tm tracheidale-, sm stärkeführende Markstrahlzellen, et einseitig behöfte Tüpfel, i Interzellularräume am Markstrahl. Aus dem Bonner Lehrbuch.

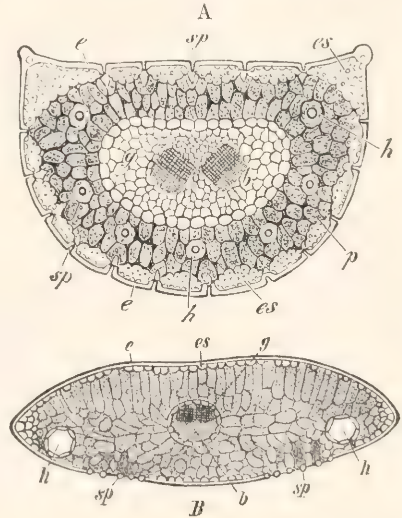


Fig. 15. Blattquerschnitte. Schematisiert. A von Pinus Pinaster, B von Abies pectinata, e Epidermis, es Hypoderm, sp Spaltöffnungen, p Blattparenchym, h Harzgänge, g Gefäßteil, b Siebteil der Gefäßbündel. Aus Engler-Prantl.

Dickenzuwachs wird durch ein normales, zunächst an der Innenseite der Siebteile entstehendes Kambium vermittelt. Vielfach wird jedoch später die Pfahlwurzel durch starke Seitenwurzeln ersetzt.

Blätter. Die Blätter der Coniferen sind von einer dickwandigen sehr kleinlumigen Epidermis überzogen, unter der vielfach noch eine vollständige oder unterbrochene Lage von dickwandigen, in Längsrichtung des Blattes gestreckten Fasern, Hypoderm, liegt. Dann folgt das Chlorophyllgewebe, das bei den nadelförmigen Blättern vielfach isodiametrisch ist mit rechtwinkelig gegen die Oberfläche gestellten Wänden in der obersten Schicht. Die mehr flachen Blätter haben dagegen ein richtiges Palisadenparenchym an der Oberfläche und ein lockeres Schwammgewebe an der Unterseite, in anderen Fällen ringsherum Palisaden, und Schwammparenchym in der Mitte.

Gefäßstränge besitzen die Nadelblätter meist nur einen, der sich bei den flacheren Blättern aber auch mehrfach verzweigen kann. Bei den Abietineen ist wiederum eine Abweichung zu registrieren, daß nämlich der Strang sich in zweie teilt, die in geringer Entfernung voneinander und um einen gewissen Winkel gegeneinander beiderseits der Längsachse verlaufen. Allgemein ist dagegen die Umsäumung der Bündel durch einen Belag von Tracheiden, die behöft getüpfelte und verdickte Wände besitzen und sich am Ende zu einer dicken Kappe verstärken. Harzgänge sind entweder in Einzahl unter dem Bündelstrang oder in Zweizahl an den beiden Kanten vorhanden, oder sie verteilen sich in größerer Zahl rings im Mesophyll; nach ihrer Lage lassen sich Unterabteilungen der Gattungen aufstellen. Nur die Blätter von Taxus besitzen keinerlei Harzgänge (Fig. 15).

Die Verteilung der Spaltöffnungen ist sehr verschieden, bei vielen Arten sind beide Seiten gleichmäßig damit versehen, bei anderen ist nur die Unterseite oder nur die Oberseite spaltöffnungführend. Charakteristisch ist z. B. für Abies und andere Abietineen das Vorkommen von reihenweise liegenden Spaltöffnungen in sogenannten Spaltöffnungsbahnen, wo durch je eine Epidermiszelle unterbrochen, stets Spaltöffnung neben Spaltöffnung in der Längsrichtung des Blattes liegt. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden.

Außer den Laubblättern finden sich vielfach Niederblätter, z. B. als Knospenschuppen vor, bei den erwachsenen Exemplaren von Pinus vertreten sie die Laubblätter vollkommen, in ihren Achseln entstehen dort erst die assimilierenden Kurztriebe mit einer je nach der Art verschiedenen Zahl von Nadelblättern im Trieb.

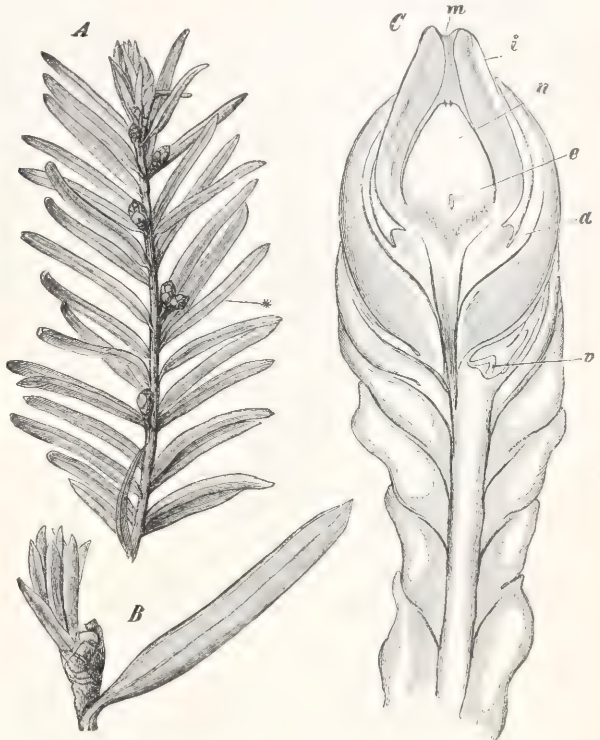


Fig. 16. Weibliche Blüten von Taxus baccata. A Habitusbild bei zwei Samenanlagen, B Blatt mit achselständiger Samenanlage, C Längsschnitt durch die gemeinsame Mediane des Seitensprosses und der Samenanlage. v Vegetationspunkt des Sprosses, n Nucellus, i Integument, m Mikropyle, a Arillusanlage, e Embryosackanlage. Aus dem Bonner Lehrbuch.

Für viele Coniferen ist ein Herablaufen der Blätter am Sproß charakteristisch, so daß bei der dichten spiraligen oder wirteligen Stellung der Blätter kaum noch freie Oberfläche an der Sproßachse übrigbleibt.

Auf die bei zahlreichen Coniferen vorkommenden, von der erwachsenen Pflanze derselben Art wesentlich abweichenden Jugendformen ist bei Besprechung der Samenkeimung zurückzukommen.

Blüten. Die Blüten der Coniferen sind so verschiedenartig, daß es vorteilhaft sein wird,

sie nach den verschiedenen Familien gesondert zu besprechen. Nach der Form der Blüten unterscheidet man die Familie der Taxaceen, deren weibliche Blüten nur eine oder wenige Samenanlagen führen, die in der Regel mit Arillus ausgerüstet sind; die Taxaceen haben außerdem meist diöcische Blütenverteilung. Dagegen sind die Pinaceen ausgezeichnet durch mehrere oder zahlreiche Samenanlagen in jeder weiblichen Blüte, die aus zahlreichen, an gemeinsamer Achse vereinigten Sporophyllen gebildet wird.



Fig. 17. Podocarpus Totara. Männlicher und weiblicher Blütenzweig. d, e P. macrophylla, d zweisamige weibliche Blüte, e einsamige, im Längsschnitt. Aus Engler-Prantl.

Arillusbildungen fehlen und die Geschlechtsverteilung ist meist monöcisch.

1. Taxaceae. Die männlichen Blüten von Taxus entstehen auf der Zweigunterseite als Achselsproß einer vorjährigen Nadel. Dieser entwickelt mehrere Schuppenblätter, welche etwa zehn schildförmige Staubblätter umhüllen, deren jedes 5 bis 9 Pollensäcke trägt. Die Blüten hängen nach unten und die Pollensäcke eines Staubblattes öffnen sich durch gleichzeitige Lösung an den Seiten, so daß der reife Pollen in die von den Wänden gebildete Höhlung wie in einen aufgespannten Regenschirm hineinfällt, wo sie vom Winde fortgeführt werden. Die Pollenkörner sind glatt. Auch die weibliche Blüte entsteht an der Unterseite der Zweige, jedoch erst als sekundärer Seitensproß aus der Achsel der obersten Schuppe der Knospe, die damit ihr Wachstum einstellt. Die Blüte besteht lediglich aus einer geraden Samenanlage, die von einfachem Integument umhüllt ist (Fig. 16). Durch einen zur Blütezeit aus der Mikropyle ausgeschiedenen Tropfen wird der Pollen aufgefangen. Bei der Samenentwickelung bildet sich an der Basis dicht über dem Stiel ein ringförmiger Auswuchs, der mit dem sich entwickelnden Samen zu gleicher Länge heranwächst, fleischig wird und durch seine intensiv rote Farbe und das genießbare Fleisch Vögel anlockt, die damit die Samen verbreiten. Dies Gebilde heißt Arillus.

Aehnlich verhalten sich die Gattungen Cephalotaxus und Torreya, die neben Taxus und einigen kleineren, kaum bekannten aus Neu-Kaledonien, die Unterfamilie der Taxineae bilden.

Durch anatrope Samenanlagen unterschiedene Formen der Taxaceen werden in der Unterfamilie der Podocarpineae zusammengefaßt, deren Hauptvertreter die in zahlreichen Arten auf der Südhemisphäre vertretene Gattung Podocarpus selbst neben mehreren nahe verwandten anderen ist. Bei Podocarpus (Fig. 17) sind die männlichen Blüten einzeln oder in ährenförmigen Blütenständen vereinigt, deren einzelne Staubblätter in dreieckiger Endigung auslaufen. Die Pollenkörner sind mit seitlich anhängenden Flugblasen ausgerüstet. Die weiblichen Blüten sitzen umgewendet am Scheitel der einzeln am Gipfel kurzer Zweige stehenden Fruchtblätter, oder man findet hier zwei bis vier Fruchtblätter beisammen, die als Receptakulum bezeichnet werden und je eine Samenanlage tragen können, von denen jedoch nur eine oder zwei ausgebildet zu werden pflegen. Die Samenanlagen haben hier zwei Integumente, von denen das innere bei der Reife holzig, das

äußere, wie auch das Receptakulum fleischig werden.

Eine gesonderte Stellung nimmt die eigenartige Gattung Phyllocladus ein, deren Langsproß zahlreiche als Phyllocladien, d. h. blattähnliche Sprosse ausgebildete Kurztriebe trägt, während die Blätter auf Lang- wie Kurztrieben zu kleinen Schup-



Fig. 18. Phyllocladus trichomanoides. Männlicher Blütenzweig. Aus Engler-Prantl.



Fig. 19. Phyllocladus glauca. Weiblicher Blütenzweig. Aus Engler-Prantl.



Fig. 20. Juniperus communis. Zweig mit Früchten und Zweig mit männlichen Blüten. Aus dem Bonner Lehrbuch.

pen verkümmert sind. Die ährenförmigen männlichen Blütenstände, mit zwei verwachsenen Pollensäcken, wie die zu Receptakulen verwachsenen Fruchtblätter deuten auf die Podocarpineae, die atropen Samenanlagen auf die Taxineae hin. Phyllocladus ist ebenfalls auf die Südhemisphäre beschränkt (Fig. 18, 19).

2. Pinaceae. Weit umfangreicher als die kleine Familie der Taxaceen ist die zweite, vorher genannte Familie der Pinaceen. Schon nach dem äußeren Habitus, der sich in der Stellung und Form der Blätter kundgibt, lassen sich hier zwei Unterfamilien auseinander halten. Alle Formen mit gegenständigen oder quirlständigen Blättern, die zugleich in zahlreichen Fällen weit mit der Sproßachse verwachsen sind und dadurch ein schuppenartiges Aussehen annehmen, gehören zu der Unterfamilie der Cupressineae. Dagegen werden die mit wechselständigen und mehr oder minder nadelförmigen Blättern versehenen Formen als Abietineae zusammengefaßt.

a) Cupressineae. Die Blüten der Cupressineen sind, bis auf diejenigen der Gattung Juniperus, monöcisch verteilt, der Wacholder (Fig. 20) dagegen und seine Verwandten, wie der Sadebaum, haben diöcische Geschlechtsverteilung. Die männlichen Blüten des Wacholders sind kleine blattachselständige Sprosse, die mit einigen Wirteln von Schuppenblättern beginnen, auf die alsdann Wirtel von dreieckig spitz endenden Sporophyllen folgen, deren jedes unterseits 3 bis 4 Pollensäcke trägt (Fig. 21). Auf den weiblichen Exemplaren des mit dreizähligen Wirteln von stechend spitzen Nadelblättern besetzten Wacholders sitzen auf ähnlichen Achselsprossen die weiblichen Blüten, deren jede aus einem Wirtel von drei Fruchtblättern mit je einer schräg vor dem Fruchtblatt stehenden aufrechten Samenanlage besteht. Die Bestäubung geschieht ebenso wie vorhin für Taxus beschrieben. Bei weiterer Entwickelung der Frucht wuchert aus dem Grunde der Fruchtblätter Gewebe hervor, das die drei Samenanlagen völlig umhüllt und bei der erst im zweiten Jahre erfolgenden Reife fleischig wird. Die Frucht ist eine Beere von dunkelblauer, durch Wachsbelag bereift aussehender Färbung. Der Sadebaum (Fig. 22) hat zweizählige, dekussiert stehende Schuppenblätter. Dementsprechend sind auch seine sich sonst ebenso verhaltenden Blüten in durchweg zweizähligen Wirteln aufgebaut. Weitere Vertreter der Gattung sind teils im Mittelmeergebiet, wie J. Oxycedrus, J. phönicea, teils in Nordamerika, J. virginiana, verbreitet.



Fig. 22. Zweig von Juniperus Sabina mit Früchten. Aus dem Bonner Lehrbuch.

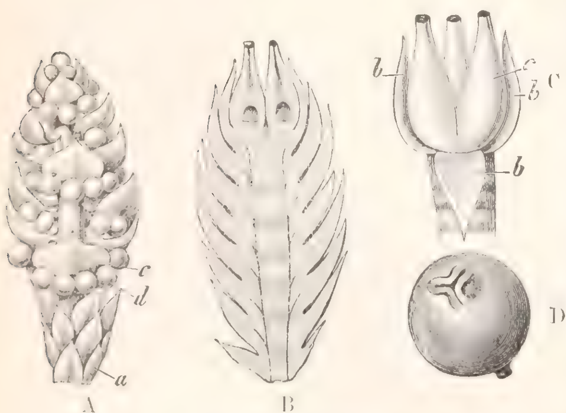


Fig. 21. Juniperus communis. A männliche Blüte, B fertiler Sproß mit weiblicher Blüte, C weibliche Blüte, ein Fruchtblatt zurückgebogen, D Beerenfrucht. Aus dem Bonner Lehrbuch.

Alle sonstigen Gattungen der Cupressineae haben holzige Zapfen, deren Samenanlagen wie die von Juniperus aufrecht sind. Hierher gehören die afrikanische Gattung Callitris mit 2- bis 4-zähligen Blattquirlen und zwei Fruchtblattquirlen, die durch ungleiche Größe scheinbar nur einen Quirl bilden; ferner Libocedrus, Thuja und Cypressus. Libocedrusarten sind stattliche Bäume, wie z. B. L. decurrens, der in Californien in den Gebirgswäldern mit der Zucker- und

Gelbkiefer zusammenlebt. Die Blattpaare stehen in zusammengedrückten vierzähligen Quirlen; sie laufen weit an der Sproßachse hinab, wie dies ja in dem Speciesnamen decurrens ausgedrückt wird (Fig. 23). Die männlichen Blüten sind kleine endständige Zäpfchen, die einzelnen Sporophylle tragen 4 Pollensäcke. Die auf denselben Individuen stehenden weiblichen Blüten besitzen zwei zweizählige Fruchtblattquirle, von denen nur der obere weit längere Samenanlagen trägt. Ganz ähnlich verhält sich Thuja, ein in unseren Gärten vielkultivierter, baumförmiger Strauch, dessen flachgedrückte Sprosse dekussierte Blattpaare besitzen. Die weibliche Blüte besteht aus drei bis vier Fruchtblattquirlen, von denen nur die mittleren fruchtbar sind, während die oberen sterilen zu einer sogenannten öffnungsunfähigen Columella zusammentreten (Fig. 24). Thuja occidentalis, der Lebensbaum ist aus dem östlichen Nordamerika und Thuja orientalis aus China und Japan bei uns eingeführt. Endlich ist auch die bekannte Cypresse, Cupressus sempervirens, eine hier sich anreihende Vertreterin der Cupressineen. Ihre Zweige tragen dekussierte schuppenförmige Blätter, die Sprosse sind nicht abgeplattet und der ganze Wuchs des bis zu 20 m Höhe erreichenden Baumes ist steil kegelförmig oder pyramidal. Die Pflanze ist ursprünglich im östlichen Mittelmeergebiet und westlichen Asien einheimisch, wird jetzt aber und schon seit langer Zeit im gesamten Mittelmeergebiet vielfach kultiviert. Männliche Blüten in Form endständiger kleiner Zäpfchen aus schildförmigen, unterseits Pollensäcke tragenden Sporophyllen gebildet. Weibliche Blüten am gleichen Individuum; sie bestehen aus zwei bis sechs Paaren schildförmiger, je mit mehreren Samenanlagen ausgerüsteten Fruchtblättern, die klappig aneinander schließen, bei der Fruchtreife aber auseinanderklaffen (Fig. 25). Die nahe verwandte Trauercypresse, Cupressus pendula, mit hängenden Zweigen ist in China einheimisch.



Fig. 23. Libocedrus decurrens. Aus Engler-Prantl.



Fig. 24. Thuja orientalis. Zweig mit einer geschlossenen und einer offenen Frucht. Aus Engler-Prantl.



Fig. 25. Cupressus sempervirens. Aus Engler-Prantl.

b) Abietineae. Als zweite Unterfamilie der Pinaceen hatten wir die Abietineen kennen gelernt, deren Kennzeichen wechselständige, nadelförmige Blätter sind. Hier wird es sich empfehlen bei der großen Verschiedenheit der Formen, die vorliegen, eine weitere Untereinteilung vorzunehmen in Gruppen, von denen wir drei als Araucariinae (Agathis und Araucaria), Taxodiinae (Taxodium, Sequoia, Sciadopitys, Cunninghamia, Cryptomeria, Glyptostrobus) und Abietinae im engeren Sinne (Abies, Tsuga, Picea, Larix, Cedrus, Pinus) unterscheiden wollen.

α) Araucariinae. Agathis Dammara ist ein ca. 30 m hoher, steil pyramidenförmiger Baum, der in den mittleren Gebirgslagen der Malayischen Inseln und der Philippinen Wälder bildet. Ausgezeichnet durch seine breiten Laubblätter ist Agathis eine höchst eigenartige Erscheinung unter den Coniferen; eine minder ansehnliche Form findet sich in der Kaurifichte Neuseelands, Agathis australis benannt, vor, deren Blätter nur etwa die halbe Größe erreichen.

Die Blüten sind meist diöcisch verteilt und bilden Zapfen von ansehnlicher Größe. Die männlichen Zapfen sind blattwinkelständig und bestehen aus einer großen Zahl von spiralig an der Achse sitzenden Sporophyllen mit vierkantiger Außenfläche, die eine große Zahl (5 bis 15) von Pollensäcken an ihrer Unterseite führen. Diese öffnen sich durch Längsrisse und entlassen eine Menge rundlicher Pollenzellen. Die weiblichen Zapfen sind aus breiten Fruchtblättern von lederig holziger Struktur in spiraliger Anordnung aufgebaut, die je eine Samenanlage an ihrer Innenseite tragen. Diese ist umgewendet, anatrop, jedoch nicht mit der Schuppe verwachsen. Der Zapfen erreicht bei der Samenreife erhebliche Dimensionen (Fig. 26).

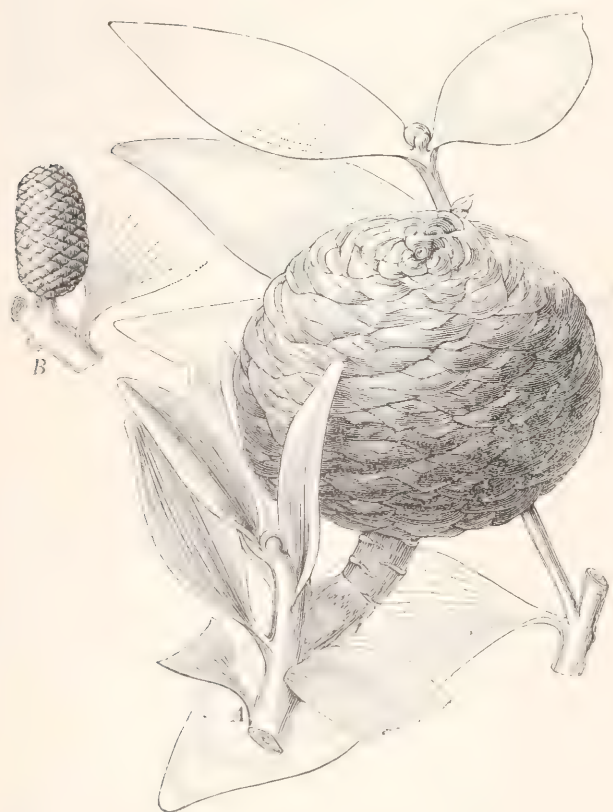


Fig. 26. Agathis Dammara. A Frucht mit hinterliegendem Blattzweig, B männliche Blüte. Aus Engler-Prantl.

Ganz ähnlich sind die Blüten der verschiedenen Araucariaarten gestaltet. Bei der hier wiedergegebenen Araucaria brasiliensis (Fig. 27) ist die Länge der männlichen Zapfen auffallend, die Sporophylle tragen 8 bis 15 Pollensäcke. Die weiblichen Zapfen, wie diejenigen von Agathis endständig an kurzen Seitenachsen sitzend, gleichen im allgemeinen ebenfalls denen von

Agathis, doch sind sie ihnen an Größe schließlich allerdings erheblich überlegen. Sie haben, wie jene, je eine median stehende Samenanlage auf der Innenseite. Neu tritt hier bei einigen Arten ein auf der Innenseite befindlicher pfriemlicher Auswuchs unter der Spitze hervor, der bei Agathis fehlt. Außerdem ist die Samenanlage fest mit der Fruchtschuppe verwachsen, was bei Agathis ebensowenig der Fall war. Beide Abweichungen werden uns später weiter beschäftigen (Fig. 28).



Fig. 27. Araucaria brasiliensis. Männlicher Blütenzweig. Aus Engler-Prantl.

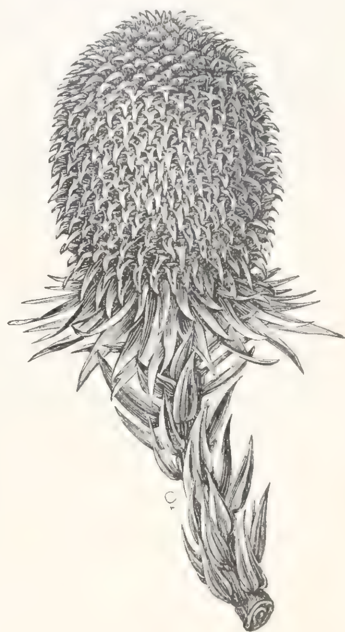


Fig. 28. Araucaria brasiliensis. Weiblicher Blütenzweig. Aus Engler-Prantl.

Die Araucarien sind prächtige, bis 50, ja 60 m hohe Bäume von außerordentlich regelmäßigem Etagenwuchs, da ihre Seitenzweige stets in vollständigem vier- bis sechszähligem Quirl entspringen und sich weiter überaus gleichmäßig entwickeln. Das Ueberwiegen der Hauptachse, die allein kerzengerade senkrecht emporwächst, ist so stark eingeprägt, daß bei Verlust der Hauptachse kein anderer Seitenzweig die Führung zu übernehmen vermag, es muß erst adventiv eine neue Hauptachse gebildet werden, die alsdann die alte fortsetzt.

Araucaria brasiliensis bildet im südlichen Brasilien große Wälder, deren alte Bäume durch die Schirmform ihrer Krone eigenartig aussehen, A. imbricata ist im südlichen Chile ebenfalls waldbildender Baum; die übrigen in Gewächshäusern viel gezogenen Arten, wie besonders A. excelsa, ferner A. Bidwilli und Cunninghamii sind im australischen Gebiet, Neukaledonien (A. Cookii) und der Insel Norfolk (excelsa) zu Hause.

β) Taxodiinae. Die Taxodiinen sind minder einheitlich als die vorige Gruppe und man kann in ihnen eine Ueberleitung zu den Abietineen anerkennen. Beginnen wir mit der Gattung Sequoia. In zwei Arten in ihrer Verbreitung auf Kalifornien beschränkt, repräsentieren beide die gewaltigsten Baumformen, die man neben Eucalyptus kennt. Die schönen Wälder der Küstengebirge werden in gewissen Gegenden fast ausschließlich von der Sequoia sempervirens gebildet, deren mächtige Stämme, die nach Absterben oder Zerstörung des Hauptstammes die Fähigkeit ausgiebiger Vermehrung durch Wurzelschößlinge besitzen, einen Hauptanteil an der Holzproduktion Kaliforniens haben. Die Bäume sind übermäßig schlank, da die ziemlich tief beginnenden Seitenzweige niemals ansehnlichere Dimensionen erreichen. Die Blätter sind zarte breitere Nadelblätter, die sich flach in einer Ebene ausbreiten. Der Baum erreicht die Höhe von ca. 90 m und der Stammdurchmesser bis ca. 5 m. An Höhe scheint diesen Baum noch zu übertreffen die nächst verwandte Sequoia gigantea, die in den

Zügen der Sierra Nevada in einer Höhe von ca. 1000 bis 1500 m noch größere Bestände bildet, wo sie untermischt mit Pinus Lambertiana und P. ponderosa, wie Libocedrus decurrens und anderen Coniferen lebt und jetzt vom amerikanischen Staate sorgfältig vor Vernichtung geschützt wird. Der mächtige, mit rötlicher Rinde bedeckte Stamm erhebt sich kerzengerade bis zu 50 und mehr Meter, ohne sich merklich zu verjüngen und ohne irgendwelche Auszweigung zu bilden, erst dann tritt eine im Verhältnis zur gewaltigen Längenausdehnung des Stammes spärliche Verzweigung auf. Die Gesamthöhe des Riesen wird bis zu 100 m angegeben. An gefällten Stämmen konnte das Alter auf 1100 bis 2400 Jahre festgestellt werden (Fig. 29).

Die Blüten der Sequoiaarten sitzen endständig an kurzen Seitenzweigen in Form kleiner Zapfen. Die männlichen Sporophylle tragen drei bis vier Pollensäcke. Die Schuppen der weiblichen Zapfen schließen klappig aneinander, sie sind außenseits in eine obere und untere Hälfte geteilt, die durch eine Art Querleiste gesondert werden. Samenanlagen sind vier bis neun vorhanden, die anfangs an der Basis inseriert, fast aufrecht sind, später an der Schuppe hinauf wachsen und dann umgewendet, also anatrop werden. Die bei der Samenreife darin enthaltenen Embryonen wechseln in der Zahl der Keimblätter von zwei bis sechs. Sequoia gigantea wird im westlichen Deutschland und in Oberitalien vielfach in Anlagen gezogen, wo die 20- bis 50-jährigen Bäume durch die starke Verjüngung des unten alsbald sich verdickenden Stammes auffallen, der freilich bei frei stehenden Exemplaren bis auf den Boden von grünenden Seitenzweigen verdeckt ist.

Cunninghamia sinensis ist nur aus Langtrieben aufgebaut, die Gattung besitzt nur diese eine Art, die einen 10 bis 12 m hohen Baum darstellt. Ueber den Bau der Blüten ist als Abweichung von Sequoia nur zu sagen, daß die Schuppen der weiblichen Blüten einen niedrigen, auf der Innenseite oberhalb der Samenanlagen querüberlaufenden Auswuchs tragen (vgl. Fig. 31, 4).

Bei Cryptomeria japonica, einem ebenfalls monotypischen Baume der Gebirge Chinas und Japans, der bis 40 m Höhe erreicht, ist dieser Auswuchs der Schuppe zu einem diese selbst an Höhe überragenden Gebilde geworden, und dasselbe ist für Taxodium anzuführen, wenn hier das Verhältnis auch erst bei der Fruchtreife deutlich hervortritt. Bei Taxodium sind auch die männlichen Blüten eigenartig. Sie sitzen ährenförmig am Ende vorjähriger Zweige zusammen; die einzelnen kleinen Blüten tragen in einer Schuppenhülle eine Anzahl (6 bis 10) Sporophylle mit dreieckigem Endschild und fünf bis acht Pollensäcken. Abweichend von Sequoia ist für Taxodium wie für Cryptomeria hinzuzufügen, daß die am Grunde der weiblichen Zapfenschuppe in Zwei- (Cryptomeria in Drei-) Zahl inserierten Samenanlagen aufrecht bleiben, sich nicht wie dort zu anatropen umwenden. Aus diesem Grunde kann man Taxodium auch als Verbindungsglied zu den ausnahmslos mit aufrechten Samenanlagen ausgerüsteten Cupressineen betrachten.

Ebenso wie Sequoia ist die Gattung Taxodium auf Amerika beschränkt, wo Taxodium distichum große Wälder am Mississippi, etwa von Saint Louis abwärts bis an den Golf von Mexiko bildet, den die Taxodiumwaldungen mit mächtigen Tillandsiaschweifen behangen nordwärts von Florida an rings umsäumen. Diese Art ist laubabwerfend, und zwar fallen die zarten, laubartigen Nadelblättchen nicht einzeln ab, vielmehr werden



Fig. 29. Sequoia gigantea. Fruchtzweig. Aus Engler-Prantl.

die ganzen Kurztriebe, an denen sie sitzen, vom Stamme geworfen. Taxodium distichum liebt sumpfigen Boden und sendet in solchem von seinen Wurzeln aus Pneumatophoren über die Oberfläche empor. Die Stämme erreichen einen Umfang von 12 m bei einer Höhe des Baumes von ca. 30 m.

Durch immergrüne Belaubung und größere Dimensionen unterschieden ist die mexikanische Art, T. Mexicanum, die in einer Höhe von 1500 bis 2300 m in Mexiko waldbildend auftritt, z. B. in dem schönen Hain von Chapultepec bei der Hauptstadt vorherrscht und in dem berühmten Baum von Tule bei Oaxaca die ungeheueren Dimensionen von über 30 m Stammdurchmesser bei nur 40 m Höhe erreicht und von Alexander von Humboldt auf ein Alter von 4000 Jahren geschätzt worden war, somit die Sequoien um mehr als 1000 Jahre an Alter übertreffen würde.

Da Glyptostrobus, mit zwei Arten in China beheimatet, so vollkommen mit Taxodium übereinstimmt, daß es von einigen Autoren mit ihm vereinigt werden konnte, so bleibt von den genannten Taxodiinen noch Sciadopitys zu besprechen, die japanische Schirmtanne, die dort vielfach in den Tempelhainen angepflanzt wird. Der 30 bis 50 m Höhe erreichende Baum ist durch seine merkwürdigen Doppelnadeln ausgezeichnet, die zwei mit ihren Hinterrändern verwachsenen Nadeln entsprechen, welche sich alsdann in einer Ebene ausgebreitet haben. Diese Nadeln stellen nun Kurztriebe dar, die in den Achseln von Schuppenblättern entstehen, mit denen die Langtriebe als einziger Blattbildung versehen sind (Fig. 30).

Die männlichen Blüten stehen zu mehreren beisammen, ihre Sporophylle tragen je zwei Pollensäcke, die sich mit Längsrissen öffnen. Die weiblichen Blüten sind zapfenförmig. Die Zapfenschuppen zeigen einen am Rande eingekerbten Innenauswuchs, der die eigentliche Schuppe weit überragt. Die Samenanlagen sind wiederum anatrop und in Zahl von ca. sieben vorhanden.

Sehen wir jetzt die aufgeführten Angehörigen der Taxodiinen durch, so tritt die Scheidung der Zapfenschuppe in zwei verschiedene Teile von kleinen unbedeutenden Anfängen, wie bei Cunninghamia und Sequoia ausgehend, immer deutlicher hervor, bis der Innenauswuchs schließlich bei Taxodium und Sciadopitys als ein die eigentliche Schuppe weit überragendes Gebilde angetroffen wird. Es mag hier auch noch darauf hingewiesen



Fig. 30. Sciadopitys verticillata. Männlicher Blütenzweig und Zapfen. Aus Engler-Prantl.

werden, daß die allerersten Anfänge dieses Innenauswuchses bereits bei der Gattung Araucaria als ein, wenn auch nicht bei allen Arten vorkommendes pfriemliches Gebilde nachgewiesen werden konnte. Bei der jetzt folgenden Gruppe, den eigentlichen Abietinen, werden wir eine noch weiter gehende Ausbildung nachzuweisen haben. So mag hier eine Zusammenstellung der Entwickelung dieses inneren Auswuchses Platz finden (Fig. 31), welche von der Agathis (ohne solchen) über Araucaria, Cunninghamia, Cryptomeria führt und schließlich mit Pinus endet, wo der definitive Zustand der Abietinae erreicht ist.

γ) Abietinae. Die Frage der weiblichen Blüten mag also hier zunächst erledigt werden, da sie für alle Angehörigen der Gruppe gleichartig liegt. Wie bei den Taxodiinen festgestellt werden konnte, gelangt die Wucherung auf der Oberseite der Zapfenschuppe zu immer größerer Ausbildung (Fig. 31, 3 bis 6). Der Unterschied der eigentlichen Abietinen besteht nun darin, daß die Wucherung zu einem vollständig selbständigen Gebilde neben der Zapfenschuppe geworden ist, man bezeichnet

die ursprüngliche Zapfenschuppe als Deckschuppe, die an ihrer inneren Fläche vorgelagerte, der Wucherung bei Sciadopitys entsprechende innere Schuppe als Fruchtschuppe — die Fruchtschuppe trägt die stets in Zweizahl vorhandenen und stets umgewendeten Samenanlagen am Grunde fest

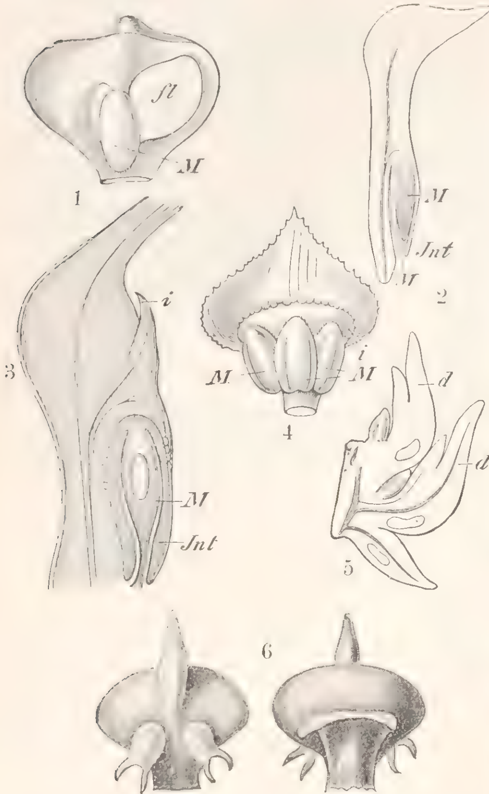


Fig. 31. Zusammenstellung einiger weiblicher Zapfenschuppen. 1 Agathis australis, Schuppe mit einer von geflügeltem (fl) Integument (Int) umgebenen Samenanlage M. 2 Längsschnitt derselben. 3 Araucaria excelsa, Längsschnitt, innerer Auswuchs der Schuppe i. 4 Cunninghamia sinensis, Zapfenschuppe mit drei Samenanlagen, innerer Auswuchs i erstreckt sich über die ganze Fläche. 5 Cryptomeria japonica, Längsschnitt durch eine weibliche Blüte. Innerer Auswuchs der Zapfenschuppe d tritt deutlicher hervor. 6 Pinus silvestris, Fruchtschuppe mit zwei Samenanlagen, überragt vollkommen die nur von der Rückseite kenntliche Deckschuppe. 1 bis 5 aus Engler-Prantl, 7 Aus dem Bonner Lehrbuch.

angewachsen, wie das zuerst bei Araucaria festgestellt werden konnte. Es wird hier also der ganze, oft sehr zahlreiche Fruchtschuppen tragende Zapfen wie bisher als weibliche Blüte bezeichnet werden. Damit bleibt die bereits bei den Cycadeen angewandte Bezeichnung den gleichartigen Formen gewahrt.

Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß gegenüber dieser besonders von Sachs, Eichler und Göbel vertretenen Anschauung Widerspruch laut geworden ist, der von Celakowsky, Strasburger und Wettstein erhoben, den Standpunkt betont, daß die Fruchtschuppe ein in der Achsel

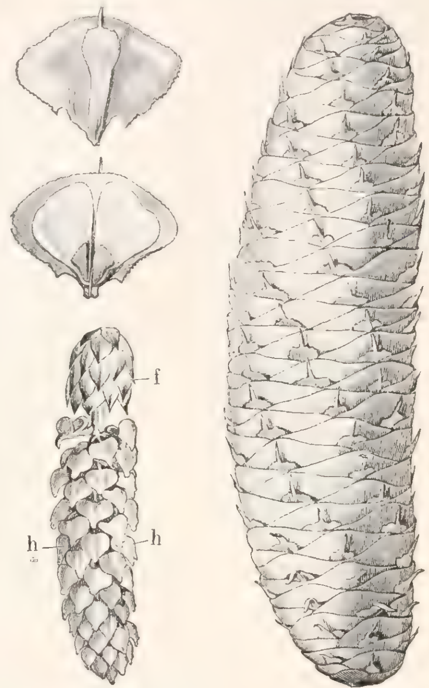


Fig. 32. Männliche Blüte, Zapfen und Zapfenschuppen von Abies pectinata. Aus dem Bonner Lehrbuch.

der Deckschuppe entstandener Sproß sei, daß also der Zapfen keine weibliche Blüte, sondern eine Infloreszenz darstelle, mit vielen, von je einem Fruchtblatt gebildeten Einzelblüten. Ich kann nicht leugnen, daß es vor allem die Homogenität der ganzen Gymnospermenreihe ist, die mir die vorgetragene Auffassung des Zapfens als weiblicher Blüte, als die bessere der beiden Deutungen erscheinen läßt, ohne die Zulässigkeit der anderen bestreiten zu wollen.

Nach Klarstellung dieser Differenzen und des hier eingenommenen Standpunktes sollen die wesentlichen Gattungen der Abietinen einzeln besprochen werden.

Abies, die Tanne. Die Tanne ist bei uns vertreten durch die in unseren Gebirgen, besonders im Schwarzwald und den Vogesen, häufige Edeltanne, ihrer weißen Rinde wegen auch wohl Weißtanne genannt Abies pectinata. Der Baum wächst in pyramidaler

Form, die vor allem an freistehenden Exemplaren bis ins Alter gewahrt wird, zuletzt freilich in mehr schirmförmigen Habitus übergeht. Die Nadeln der Gattung Abies sind abgeflacht mit deutlicher Mittelrippe, oberseits vertieft, unterseits vortretend, mit zahlreichen, als weiße Punkte schon makroskopisch wahrnehmbaren Spaltöffnungen, die dem dunklen Laub den für Edeltannen charakteristischen blaugrünen Farbenton verleihen. Die einzelnen Nadeln sind nicht stechend, sondern an der Spitze ausgerandet, und die Zweige, von denen nur Langtriebe vorhanden sind, deutlich gescheitelt (Fig. 32). Männliche Blüten entstehen unterseits als Achselsprosse, sie bestehen aus zahlreichen emporschauenden Sporophyllen mit je zwei Pollensäcken an der Basis, deren geflügelter Pollen aus den schräg nach unten stehenden Längsrissen des geöffneten Sackes leicht herausfallen kann. Weibliche Blüten dagegen entstehen an der Zweigoberseite. Die Deckschuppe wird von der größeren Fruchtschuppe verdeckt, bis auf das letzte scharf zugespitzte Ende, das über die Fruchtschuppe hinausschaut. Der zur Zeit der Bestäubung seine Schuppe auseinander klaffen lassende Zapfen schließt alsdann fest zusammen. Er behält seine aufrechte Stellung bei und zerfällt bei der Reife, so daß die durch ein von der Fruchtschuppe abspringendes Häutchen geflügelten Samen ins Freie gelangen können.

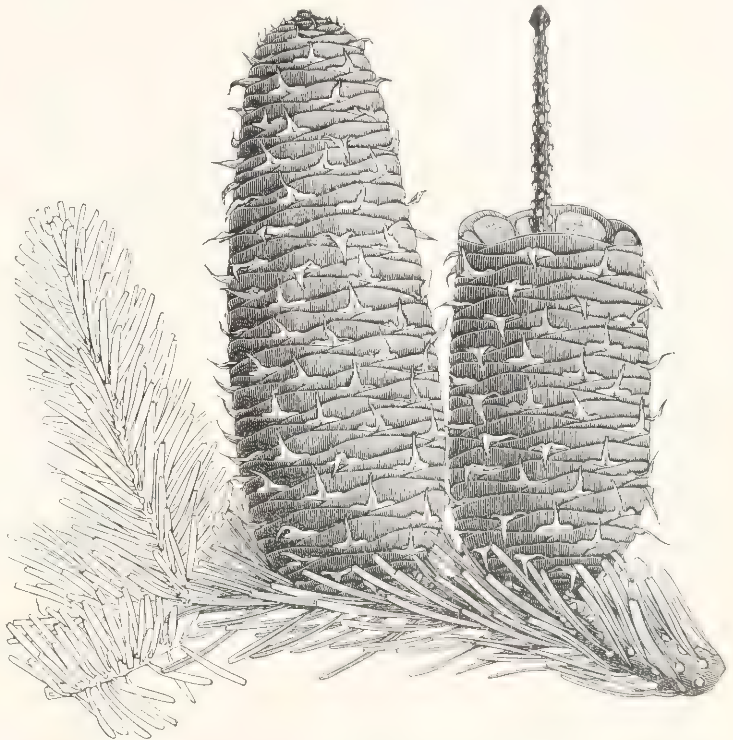


Fig. 33. Abies Nordmanniana mit reifen, zum Teil zerfallenen Zapfen. Aus Engler-Prantl.

Die Gattung ist durch die Hinfälligkeit der Zapfenschuppen charakterisiert. Flache Nadeln haben auch noch die amerikanischen Formen wie A. Nordmanniana (Fig. 33), balsamea, concolor u. a., während z. B. die spanische A. pinsano rings abstehende, scharf stechende Nadeln führt. Die Gattung ist in allen drei Erdteilen der Nordhemisphäre, aber auch noch im nördlichen Afrika vertreten, reicht jedoch nicht über den Wendekreis hinaus nach Süden.

Durch mehr oder minder flache Blätter mit oben eingesenkter, unten vortretender Mittelrippe, wie durch die schmale, aber der Länge nach über die Fruchtschuppe hervorsehende Deckschuppe (bei der Untergattung Pseudotsuga) ist Tsuga die sich zunächst an Abies anschließende Gattung. Tsuga canadensis, die Hemlockstanne, 20 bis 25 m hoch, ist in Nordamerika weit verbreitet, man findet sie auch häufig in europäischen Gärten und Parkanlagen, wo sie durch den hängenden Habitus ihrer jungen Zweige sich von anderen Coniferen leicht unterscheidet. Die weiblichen Zapfen sind sehr klein und die größeren Fruchtschuppen verdecken die Deckschuppen vollständig. Männliche Blüten mit einer Hülle von Schuppenblättern an der Basis, Sporophylle mit zwei Pollensäcken, die sich mit schief verlaufendem Riß öffnen. Pollen ohne Flugblasen. Die unter Pseudotsuga zusammengefaßte Untergattung hat längere, zwischen den Fruchtschuppen hervorschauende dreizipfelige Deckschuppen im weiblichen Zapfen (Fig. 34), die Nadeln sind schmäler, besitzen aber trotzdem eine deutliche Mittelrippe. Pseudotsuga Douglasii ist eine statt-

liche, bis 100 m hoch werdende kalifornische Baumform, die in den Schluchten der Sierra Nevada mit zahlreichen Pinusarten, Abies concolor, Libocedrus u. a. große Wälder bildet. Eine deutliche Unterscheidung von Kurz- und Langtrieben fehlt der Gattung Tsuga ebenso, wie sie bei Abies nicht nachweisbar war.

Picea, die Fichte. Die Gattung Picea unterscheidet sich von den beiden vorgenannten durch ihre vierkantigen Nadeln mit scharfer Spitze. Die Nadeln sind spiralig gestellt und meist nur wenig gescheitelt. Unterscheidung von Lang- und Kurztrieben fehlt der Fichte. Die Nadeln sind ringsum gleichfarbig oder sie besitzen eine etwas hellere Oberseite.

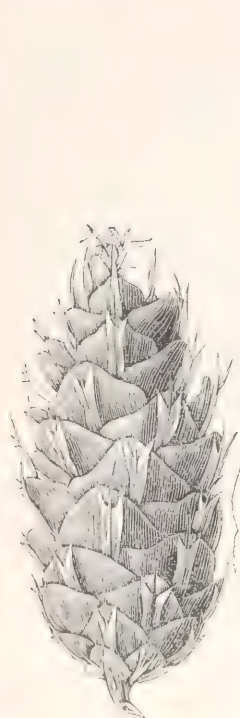


Fig. 34. Tsuga (Pseudotsuga) Douglasii. Zapfen. Aus Engler-Prantl.

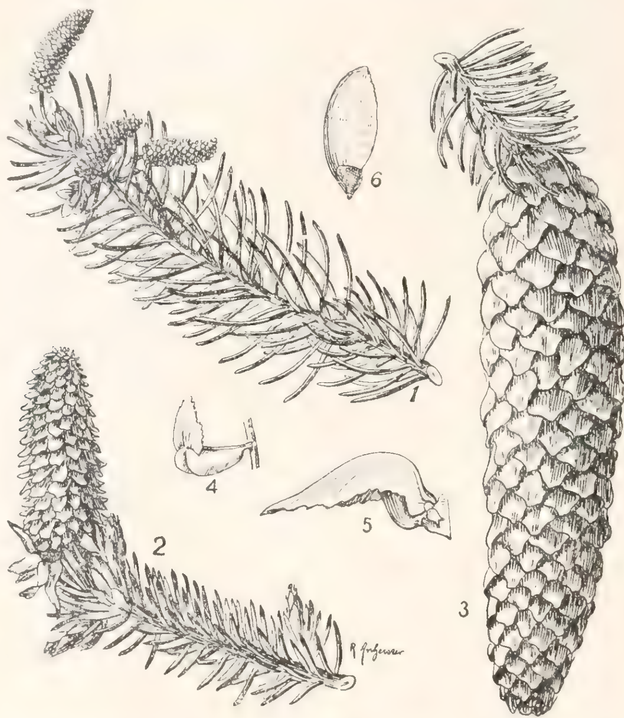


Fig. 35. Männliche und weibliche Blüten, Zapfen, Staubblatt, Fruchtblatt und Samen von Picea excelsa. Aus dem Bonner Lehrbuch.

Die einheimische Fichte, Picea excelsa, ist in ganz Mitteleuropa bis in den hohen Norden und weit ins Gebirge hinauf verbreitet, sie erreicht ca. 50 m Höhe und ist streng pyramidal gebaut, bei freiem Stand bis zum Boden hinab belaubt. An der oberen Grenze der Fichte besitzt sie oft die Form sogenannter Wetterfichten, auch Wettertannen genannt, d. h. nach Absterben der Krone oder des Stammes bleiben nur die untersten Zweige am Leben und der Stamm verwittert nach und nach, ist ausgeblichen und mit Flechten rings behangen. Als monströse Form ist die durch spärliche oder fehlende Weiterverzweigung der Seitenäste ausgezeichnete sogenannte Schlangenfichte zu erwähnen.

Die männlichen Blüten der Fichte sitzen in einzelnen kleinen Zäpfchen blattachselständig nahe den Spitzen der unteren Zweige. Sie erscheinen vor Austreiben der von zahlreichen Knospenschuppen umhüllten Sproßknospen. Die einzelnen Sporophylle tragen je zwei Pollensäcke auf der Unterseite, die Sporophyllspitze ist aufwärts gekrümmt. Die Oeffnung geschieht durch einen Riß an der Unterseite, so daß der mit Flugblasen ausgerüstete Pollen leicht ausfallen kann, da die Blüten aufwärts gekrümmt sind (Fig. 35). Weibliche Zapfen sind endständig an kurzen Seitentrieben; sie sind zur Blütezeit aufwärts gerichtet mit abwärts gebogenen Fruchtschuppen, unter denen die Deckschuppen nicht hervorschauen. Ihre Farbe ist ein lebhaftes Rot. Nach der Bestäubung erfolgt eine Umdrehung der Zapfen und in hängender Lage reifen die Samen im gleichen Jahre. Die verholzten Fruchtschuppen weichen alsdann auseinander und lassen die, wie bei Abies, geflügelten Samen ausfallen.

Später fällt der Zapfen als Ganzes vom Baum.

Die Fichte wird in Nordamerika vertreten durch Picea alba und Picea nigra. Habituell auffallend ist die mit spärlichen und kürzeren Seitenästen steil aufwachsende Picea Omorica in Serbien und Bosnien.

Larix, die Lärche. Die Lärche besitzt eine scharf ausgesprochene Gliederung in lang fortwachsende, mit wechselständiger Benadelung versehene Langtriebe, die den Baum aufbauen, und in den Achseln vorjähriger Nadeln stehende, von Niederblättern eingeleitete Kurztriebe mit gestauchter Achse und Büscheln etwas kürzerer Nadeln. Bisweilen, insbesondere nach Beschädigungen des betreffenden Langtriebes können Kurztriebe nachträglich zu Langtrieben auswachsen.



Fig. 36. Larix. Vorjährige Langtriebe, rechts vegetative Kurztriebe tragend, links männliche und weibliche Blüten an ihrer Stelle. Aus Engler-Prantl.

Die einheimische Lärche, Larix decidua, hat ihre eigentliche Heimat im Gebirge zwischen 900 und 3000 m, in der Ebene wird sie nur ihres besonders wertvollen Holzes halber kultiviert. Die Lärche ist überall ein sommergrüner, laubabwerfender Baum von schöner Pyramidenform, der wohl 40 m Höhe erreichen kann. Im Alter wird er mehr schirmförmig, wenn auch nicht so stark wie die Fichte und Tanne. Im Hochgebirge trifft man Lärchenwälder und als Reste solcher vereinzelte mächtige, zum Teil abgestorbene Exemplare an, und ebenso finden sich an der polaren Baumgrenze, wo Lärchen noch fortkommen (Larix sibirica), vielfach verkrüppelte Bäume mit zahlreichen abgestorbenen Aesten. Die hinfälligen Nadeln sind lichtgrün und viel weicher als die aller anderen Nadelbäume. An den Langtrieben werden sie bis 3 cm lang, an den Kurztrieben zu 30 bis 40 im Triebe erreichen sie nur 2 cm Länge (Fig. 36).

Die Blüten sitzen stets am vorjährigen Langtrieb an Stelle von Kurztrieben. Die männlichen Blüten sind von Niederblättern umhüllt, der betreffende Kurztrieb entwickelt



Fig. 37a. Habitus von Cedrus atlantia.

keine Nadeln mehr. Die Staubblätter führen je zwei Pollensäcke, die in den abwärts gekrümmten Blüten aufwärts schauen und sich mit schrägem Risse öffnen. Die weiblichen Zapfen bestehen aus Fruchtblättern von breiter Form, über die die Deckschuppen ein wenig hinausschauen, die Farbe des Zapfens ist zur Blütezeit hellrot. Die Zapfen sind aufwärts gekehrt, sie behalten diese Richtung bei. Bei der Reife der alsdann graubraunen Zapfen müssen die Schuppen weit auseinander weichen, so daß der Wind die Samen herauswehen kann. Die Zapfen bleiben erhalten und sitzen oft noch mehrere Jahre am Baume. Samenflügelung wie bei der Fichte und Tanne.

Die weiter unterschiedenen Lärchenarten wie L. sibirica, L. pendula (Amerika). L. leptolepus (Japan) gleichen habituell unserer Lärche. Die als Gattung unterschiedene Pseudolarix, mit der einzigen Art Pseudo-

larix Kaempferi, ist durch den in seine Schuppen zerfallenden Zapfen von erheblich größeren Dimensionen unterschieden.

Cedrus, die Zeder. Die Zeder ist ein immergrüner Baum von ca. 40 m Höhe. Im Aufbau des Baumes aus Lang- und von Niederblättern umhüllten Kurztrieben der Lärche sehr gleichend ist die Wuchsform durch die weiter ausladenden unteren Seitenzweige doch habituell verschieden (Fig. 37a), wie man beim Vergleich junger Zederbäume, die im westlichen Deutschland ja vielfach in Gärten und Parkanlagen zu finden sind, mit jungen Lärchen leicht feststellen kann. Die immergrünen Kurztriebe der Zeder wachsen mit einer Zentralknospe mehrere Jahre weiter, bei der Blütenbildung wird diese Knospe aufgebraucht. So stehen die männlichen Blüten hier von Nadeln umhüllt, sie gleichen denen der Lärche. Die weiblichen Zapfen haben auffallend breite Fruchtschuppen, ihre Deckschuppen sind völlig verdeckt. Nach der Samenreife zerfallen die Zapfen. Die Samen sind auch hier geflügelt und der Schuppenform entsprechend sehr viel breiter als bei anderen Coniferen.



Fig. 37b. Cedrus Deodara. Fruchttragender Zweig oben männliche Blüten. Aus Engler-Prantl.

Cedrus Libani, in Höhen von 1300 bis 2400 m im Libanon vorkommend, ist ein altberühmter Baum, dessen Bestände jetzt aber sehr gelichtet sind, bis auf etwa 400 Stämme. Im Himalaya kommt Cedrus Deodara in Höhen von 1300 bis 3900 m vor, ein Baum mit längeren und heller gefärbten Nadeln (Fig. 37b), endlich lebt im Altas Cedrus atlantica mit steiferen und mehr blaugrünen Nadeln, alle drei sind in Westeuropa vielfach in Kultur.

Pinus, die Kiefer. Am weitesten verbreitet von allen Nadelbäumen ist zurzeit wohl zweifellos die Gattung Pinus. Die Zahl ihrer verschiedenen Arten ist eine außerordentlich große und das Areal, das sie im unkultivierten wie im forstlich bewirtschafteten Walde einnehmen, wird von keiner der anderen Nadelbaumgattungen erreicht.

Die Tracht der Kiefer ist eine eigenartige durch die Verteilung der Lang- und Kurztriebe. Die Langtriebe erwachsener Kiefern sind nur mit schuppenartigen Niederblättern besetzt, die häutig und farblos sind. In den Achseln dieser Niederblätter stehen die Kurztriebe, die allein Laubblätter führen. Die Kurztriebe sind in der Zahl ihrer Nadeln bei den einzelnen Arten ganz genau bestimmt, so führen unsere Pinus silvestris, die gemeine Kiefer mit ihren näheren Verwandten, der Zwergkiefer, der Pinie, der Schwarzkiefer usw. je zwei Nadeln im Kurztrieb, nordamerikanische Kiefern wie P. taeda und P. ponderosa haben drei, und die Weymutskiefer wie die Zuckerkiefer mit anderen haben fünf Nadeln, ebenso die hochalpine Arve oder Zirbel. Mit der Zahl der Nadeln im Trieb hängt auch ihre Form zusammen. Es ist natürlich, daß paarweise Vereinigung von Nadeln im Kurztrieb eine Abplattung der gegeneinander gekehrten Nadelseiten zur Folge hat; der Querschnitt ist hier also halbkreisförmig, bei den wenigen und sel-

tenen Arten mit nur einer Nadel kreisförmig, bei den mit drei und fünf Nadeln versehenen dagegen dreikantig, da sich die Nadeln auf dem in der engen Knospenlage stets kreisförmigen Querschnitt des Triebes nebeneinander zurecht lagern müssen. Diese Kurztriebe stellen nach Hervorbringung der bestimmten Zahl von Nadeln ihre Tätigkeit normalerweise ein, doch kann ihr Vegetationspunkt durch äußere Einflüsse zu erneutem Wachstum angeregt werden, wenn nämlich der Hauptsproß verletzt oder entfernt wird.

Die Blüten (Fig. 38) von Pinus treten stets gleichzeitig mit den neuen Jahressprossen auf. Die männlichen Blüten entsprechen je einem Kurztrieb und in der Regel sind es die basalen Kurztriebe des Jahreszuwachses, die in mehr oder minder großer Zahl sich zu männlichen Blüten umwandeln. Jede männliche Blüte beginnt mit einer Anzahl von schuppigen Niederblättern, auf die alsdann die mit je zwei Pollenfächern ausgerüsteten Staubblätter folgen, die in großer Zahl die Blüte darstellen. Die Pollenfächer sind nach unten gekehrt und das Sporophyll schließt mit einer kleinen aufwärts gekehrten Spitze ab. Pollen mit Flugblasen (Fig. 39). Die weiblichen Blüten dagegen entstehen an der Spitze des Jahressprosses an Stelle eines der dort



Fig. 38. Pinus silvestris. 1 Sproß mit männlichen Blüten. 2 Sproß mit diesjährigen und vorjährigen Zapfen. 3 reifer aufgesprungener Zapfen. Aus dem Bonner Lehrbuch.

angelegten Langsprosse für die kommende Vegetationsperiode. Sie stellen kleine auf-

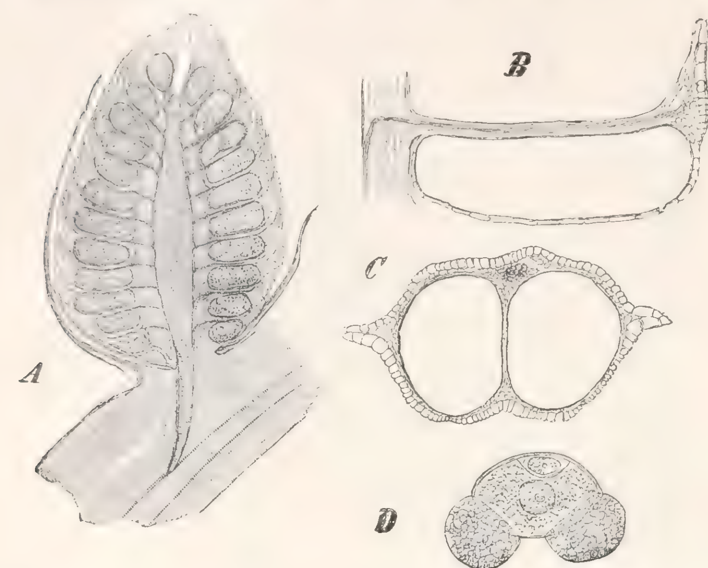


Fig. 39. Pinus montana. A Längsschnitt durch eine männliche Blüte, B Längsschnitt durch ein Staubblatt, C Querschnitt durch ein solches. D ein Pollenkorn. Aus dem Bonner Lehrbuch.

gerichtete Zapfen dar, deren Achse ebenfalls mit einer Anzahl von Niederblättern besetzt zu sein pflegt. Die Zapfen selbst bestehen der Hauptsache nach nur aus den Fruchtschuppen, die Deckschuppen sind zu kleinen winzigen Anhängen verkümmert (Fig. 40). Zur Zeit der Bestäubung weichen



Fig. 40. Fruchtschuppe fr, Samenanlagen s, Kiel der Fruchtschuppe c, dahinter Deckschuppe b, m zwei Integumentfortsätze. Aus dem Bonner Lehrbuch.

die Fruchtschuppen soweit auseinander, daß der in Massen in die Luft entführte Pollen zwischen ihnen zu den am Grunde jeder Schuppe liegenden umgewendeten Samenanlagen gelangen kann, wo er zwischen den langen Fortsätzen (m) durch ausgeschiedene Feuchtigkeit festgehalten wird. Auf den Nucellus gelangt, treibt er den Pollenschlauch in das Nucellusgewebe. Damit bleibt aber die Entwickelung einstweilen stehen, da die Samenanlage mit der Ausbildung ihrer Organe im Rückstand ist. Erst im nächsten Frühjahre wird die Entwickelung wieder aufgenommen und nach der Befruchtung der Samen ausgebildet. So erklärt es sich, daß die Samenentwickelung aller Pinusarten zwei volle Jahre in Anspruch nimmt, und daß nach Entwickelung der diesjährigen Zapfen drei Jahresgenerationen zugleich am Baume sitzen. Die Zapfen sind feste holzige Gebilde, die bei einigen Arten, z. B. der amerikanischen Zuckerkiefer, ca. ½ m lang werden. Bei der Samenreife klaffen die Fruchtschuppen auseinander und, da sie sich schon bald nach erfolgter Bestäubung nach unten umgewendet haben, können die Samen ausfallen. Bei der Mehrzahl der Pinusarten sind die Samen klein und mit einem aus abgespaltenen Oberflächenschichten der Fruchtschuppe bestehenden Flugapparat ausgerüstet; diese Samen werden durch den Wind verbreitet. Pinus pinea, P. Cembra und P. Lambertiana dagegen haben große schwere Samen mit dicker Steinschale und großem Kern, der von der Arve und Pinie wenigstens als Pignolen in Handel kommt und als mandelähnliches Nahrungsmittel Verwendung findet. Für die Verbreitung dieser schweren Samen kommen Tiere, bei der Arve wohl hauptsächlich Heher und Eichhörnchen, allein in Betracht. Die Verbreitung der Gattung erweist sich als im wesentlichen auf die Nordhemisphäre beschränkt, nur wenige Gebirgsarten gelangen über den Wendekreis hinaus.

Die wichtigste europäische Art ist die in ganz Mitteleuropa bis in den hohen Norden verbreitete und als Waldbaum kultivierte Pinus silvestris, die gemeine Kiefer, deren Holz als Bau- wie Brennholz Verwendung findet, die uns Terpentin, Kolophoniumharz, Teer usw. liefert. Im südlichen Europa tritt teils die Pinie, deren Bestände in Italien freilich sehr gelichtet sind, teils P. Laricio, die Schwarzkiefer,

und Pinus halepensis die Aleppokiefer, an Stelle von P. silvestris. Im Gebirge herrscht in höheren Regionen die Zwergkiefer P. montana und bis an den Rand der Gletscher geht die Arve, P. Cembra. In Nordamerika mit seinem großen Holzreichtum sind im Osten P. Strobus, die Weymutskiefer, und P. Taeda, die Weihrauchkiefer, im Westen die Riesenformen von P. Lambertiana, die Zuckerkiefer, P. Ponderosa, die Gelb- oder Pechkiefer, die das Pitchpineholz liefert, und P. Coulteri, im warmen Flachlande Kaliforniens P. Sabiniana die wichtigsten Formen, zu denen viele andere minder hervortretende sich hinzugesellen.

Samenkeimung und Jugendformen der Coniferen. Beginnen wir mit der letztbesprochenen Gattung Pinus, so ist z. B. in den großen Samen von P. Pinea (Fig. 41) ein großer wohlentwickelter Embryo von Endosperm umgeben zu erkennen, der mit seinem Wurzelende gegen die frühere Mikropyle schaut. Bei Beginn der Keimung zwängt sich dieses durch die beim Aufquellen entstandene kleine Spalte hindurch und drängt die Schale allmählich ganz auseinander. Das Hypokotyl folgt bald der Wurzel und nur die Kotyledonen bleiben noch im Endosperm stecken, das sie nach und nach vollkommen aussaugen, um sich alsdann frei auszubreiten. Dabei erkennt man, daß zahlreiche Keimblätter vorhanden sind, im angezogenen Beispiel etwa 8 bis 12, und daß diese bereits grün aus der Schale kommen, daß sie also schon im Dunkeln Chlorophyll gebildet hatten, welches im allgemeinen sonst für seine Entstehung ja an Belichtung gebunden ist.

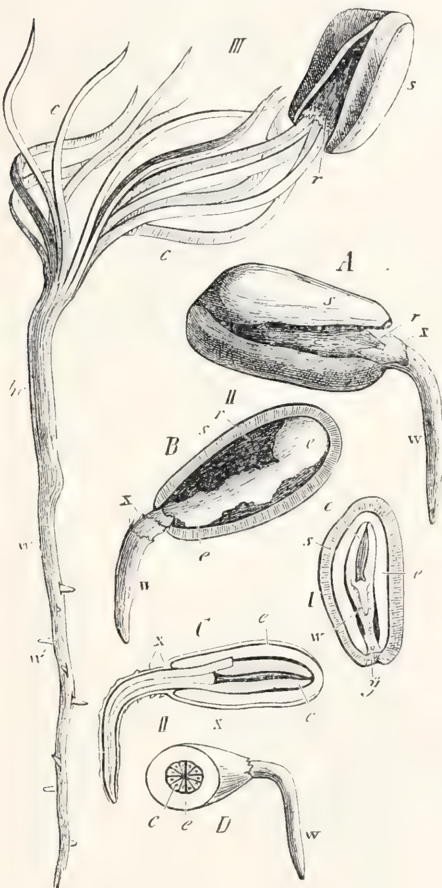


Fig. 41. Pinus Pinea. I. Samenlängsschnitt, y Mikropylenende, II. Keimungsbeginn, s Samenschale, e Endosperm, w Hauptwurzel, x der von dieser ausgestülpte Embryosack (zerrissen), r rote Samenhaut innerhalb der Schale. III. Ende der Keimung. Cotyledonen verlassen den ausgesogenen Samen, hc Hypocotyl, w, Nebenwurzel. Aus Engler-Prantl, II. Bd., nach Sachs.

Vergleichen wir nun hiermit die Keimung bei den verschiedenen vorhin unterschiedenen Familien und Unterfamilien, so stimmen sie im allgemeinen mit dem Vorgang, wie er beschrieben, überein, nur die Zahl der Keimblätter wechselt. So besitzen die Taxaceen meist zwei, die Cupressineen wechseln von zwei bis sechs, bei den Abietaceen zeigen die Araucariinen zwei bis vier, die Taxodiinen drei bis neun und die Abietinen drei bis fünfzehn Keimblätter.

Die Keimpflanzen entwickeln nach Ausbreitung ihrer Kotyledonen alsbald weitere Blätter, die bei vielen Formen sogleich denen der erwachsenen Pflanze gleichen, bei anderen jedoch zunächst abweichend gestaltet sind. So sind z. B. bei Abies sogleich die normalen nadelförmigen Blätter zu beobachten, wie die erwachsene Pflanze sie trägt. Pinus dagegen verhält sich anders. Die ersten auf die Keimblätter folgenden Blätter sind nadelförmig, ziemlich lang, und derartige einzelne, spiralig stehende lange Nadeln, die von erheblich weicherer Beschaffenheit sind als diejenigen der betreffenden Kurztriebe werden längere Zeit weiter entwickelt, in manchen Fällen viele (vier bis sieben) Jahre lang. Pinus Pinea z. B. und P. canariensis behalten diese ihren Habitus vollkommen verändernde Beblätterung solange bei. Die anatomische Untersuchung lehrt uns gleichzeitig, daß der bei den Pinusnadeln der Kurztriebe hochentwickelte Verdunstungsschutz bei den Nadeln der Jugendform viel weniger ausgebildet ist. Es wird hier darauf hinauslaufen, daß eben die im Schatten des Waldes aufwachsenden Keimlinge ganz andere Vegetationsbedingungen finden als die frei allen Einflüssen der Außenwelt ausgesetzten erwachsenen In-

dividuen. Erst nach Ablauf mindestens eines Jahres pflegen die Pinusarten zu der Ausbildung von Niederblättern am Sproß und Hervorbringung von Kurztrieben in deren Achseln überzugehen, während manche Arten noch einige weitere Jahre die Jugendtracht beibehalten. Wenn man daraus schließen kann, daß die einfache Benadelung der ursprüngliche Blattypus der Gattung Pinus ist, der erst unter dem Einfluß äußerer Verhältnisse einer anderen, den Lebensbedingungen besser entsprechenden gewichen ist, so wird man voraussetzen dürfen, daß andere, von der typischen Benadelung abweichende Coniferenblätter ebenfalls Anpassungsformen sind, und daß an den Keimlingen die ursprünglichen Nadelblätter wieder zum Vorschein kommen werden.

Das gleiche Verhalten wie bei Pinus liegt bei Sciadopitys vor, deren Doppelnadeln ja auch Kurztrieben entsprechen. Am Keimling sieht man auch hier zunächst einfache Nadeln mit nur einfachem Gefäßbündel auftreten. Und dasselbe ist für die Phyllocladien von Phyllocladus zu sagen. Auch diese weichen an den Keimpflanzen zunächst einer einfachen Benadelung, die im zweiten Jahre noch erhalten bleibt, im dritten aber in die Form der farblosen Schuppenblätter übergeht, die an den sich alsdann verbreiternden Sproßachsen stehen. Bei der Gattung Juniperus war in den verschiedenen Arten ein Wechsel zwischen Nadelblättern bei J. communis (Fig. 20, 22) und Schuppenblättern bei J. Sabina zu beobachten. Keimlinge dieser Pflanze zeigen nun ebenfalls Nadelblätter an Stelle der Schuppenblätter auf und in der auch bereits vorher genannten Art J. virginiana sieht man sogar an erwachsenen Exemplaren noch häufig einen Wechsel von schuppiger und nadeliger Beblätterung eintreten. Für alle Formen mit anliegenden Schuppenblättern läßt sich nachweisen, daß die Schuppen eine spätere Anpassungsform darstellen, aus dem Bedürfnis der Verdunstungsersparnis erklärbar, denn alle Keimlinge von Cupressus, Thuja, Callitris usw. schlagen in den ersten, auf die Kotyledonen folgenden Blättern auf Nadelformen zurück.

Diese Nadelformen der normal schuppig beblätterten Cupressineen lassen sich nun auch dauernd erhalten, wenn man Stecklinge der Jugendform nimmt und diese weiter kultiviert. Derartige in der Gartenkunst sehr beliebte dauernde Jugendformen, von Thuja besonders, gehen unter dem Namen Retinospora. Sie haben durch ihre zarteren Nadeln ein sehr zierliches Aussehen und können zu ansehnlichen Exemplaren herangezogen werden. Außer von Thuja werden Retinosporaformen besonders von Chamaecyparis gewonnen. Es bleiben diese fixierten Jugendformen nun zwar in der Regel unfruchtbar, doch kommt an älteren Individuen auch Bildung von männlichen oder weiblichen Blüten gelegentlich vor, so daß nicht zu zweifeln ist, daß man auch Samen der fixierten Jugendform unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln würde gewinnen können. Ebenso soll es gelungen sein, von den vorerwähnten Pinusjugendformen Stecklinge zu machen, die dauernd ihren Jugendhabitus behielten, doch ist es dort offenbar schwieriger, geeignete Vorbedingungen zu schaffen.

IV. Ordnung Gnetinae.

Familie Gnetaceae.

Die Familie der Gnetaceen, die einzige der Ordnung, besteht aus drei einander sehr unähnlichen Gattungen Ephedra, Welwitschia (Tumboa) und Gnetum, die übereinstimmen in dem Besitze gegenständiger Blätter, richtiger Gefäße im sekundären Holze und dem Vorhandensein einer Blütenhülle um die diöcisch verteilten Einzelblüten, endlich dem Fehlen von Harzgängen. Die drei letztgenannten Merkmale geben zugleich die wesentlichen Unterschiede gegenüber den Coniferen an. In allem übrigen sind die drei Gattungen so verschieden wie möglich, so daß sie einzeln besprochen werden müssen.

Ephedra ist diejenige Gattung der Gnetaceen, die den Coniferen noch am nächsten steht. Sie ist mit einer größeren Zahl von Arten in den wärmeren und trockenen Gegenden der nördlichen Hemisphäre vertreten, erreicht jedoch in einer Art die Anden Südamerikas. Nördlich kommt sie noch in der Südschweiz und Südtirol, Kalifornien, endlich Altai und Himalaya vor. Der Habitus von Ephedra ist der eines aufrechten oder auch kletternden Strauches mit assimilierenden jungen Trieben, deren Blätter zu kleinen Schuppen reduziert sind. Die Blüten stehen blattachselständig in mehr oder weniger großen Infloreszenzen und diöcischer Verteilung. Die männlichen Blütenstände sind Aehren, sie bestehen aus einer verschieden großen Zahl von Hochblattpaaren, die je eine aus Blütenachse mit zwei bis acht Pollensäcken und einer zweiblätterigen unscheinbaren Blütenhülle bestehende Einzelblüte in der Achsel führen. Die Pollensäcke öffnen sich mit einem schrägen Längsriß, um den rundlichen glatten Pollen zu entlassen (Fig. 42 bis 45).

Die weiblichen Blütenstände beginnen ebenfalls mit Hochblattpaaren. Die Einzelblüte besitzt eine vom Fruchtblatt umhüllte aufrechte Samenanlage, deren Integument am

Scheitel lang hervorsieht. Die Bestäubung geschieht wie bei den Coniferen durch Auffangen der Pollenkörner in einem aus der Mikropyle ausgeschiedenen Flüssigkeitstropfen. Bei Ephedra campylopoda mit zweigeschlechtigen Infloreszenzen ist Insektenbestäubung nachgewiesen (vgl. den Artikel „Fortpflanzung").



Fig. 42. Habitus von Ephedra altissima. 1 Männliche Infloreszenz, 2 unreifer Fruchtstand. Aus dem Bonner Lehrbuch.

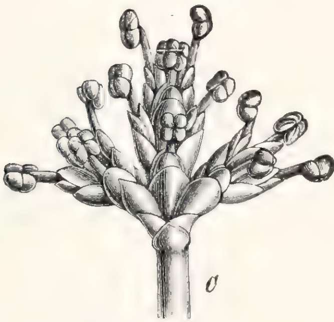


Fig. 43. Männlicher Blütenstand von Ephedra altissima. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

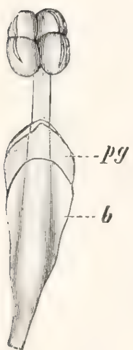


Fig. 44. Ephedra altissima. Einzelblüte. b Blatt, pg Perigon. Aus dem Bonner Lehrbuch.



Fig. 45. Ephedra altissima. Längsschnitt durch einen weiblichen Blütenstand. p Blütenhülle, i Integument. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

Bei der Samenreife schwellen die obersten Hochblätter fleischig an und färben sich rot, beides dürfte der Verbreitung nützen. Sie verdecken die Samen, die von der verholzten Hülle des Fruchtblattes umschlossen ein aus Perisperm bestehendes Nährgewebe bergen, das Endosperm und Keimling in sich enthält. Der Keimling hat zwei Kotyledonen, er durchbricht mit dem Wurzelende die Samenschale und entfaltet die Keimblätter, die lange Zeit an der Keimpflanze erhalten bleiben. Der junge Sproß trägt von vornherein seine Schuppenblätter.

Welwitschia mirabilis (Tumboa Bainesii) ist eine der merkwürdigsten aller lebenden Pflanzen. Aus dem Keimling gehen außer den beiden im Samen bereits angelegten Kotyledonen nur noch zwei, mit jenen gekreuzte Blätter hervor, die für die ganze Lebenszeit, der wohl 100 Jahre Alter erreichenden Pflanze ausreichen müssen und stetig am Grunde nachwachsen. Sie sind parallelnervig und von sehr derber Beschaffenheit. Der Stamm bleibt lediglich aus dem Hypocotyl bestehen, er ragt nur sehr wenig über den Boden hervor, erreicht schließlich einen ziemlich bedeutenden Umfang durch normales Dickenwachstum und zeigt sich in der Mitte eingesunken, an dem Rande bei den Blattachseln, aus denen die Blütensprosse hervorgehen, erhöht. Die Wurzel erreicht mächtige Länge und erhebliche Stärke; so sitzt die Pflanze tief im steinigen Wüstensande ihrer Heimat, die auf Damaraland und Deutsch-Südwest-Afrika beschränkt ist.

Die Blüten sind diöcisch verteilt und in zapfenförmigen Infloreszenzen vereinigt, die blattachselständig entstehen. Die männlichen Blüten sitzen in den Achseln der Zapfenschuppen einzeln. Sie bestehen aus einer Blütenhülle, die sich aus zwei Paaren dekussierter Blättchen zusammensetzt und einem am Grunde verwachsenen Kranz von sechs Staubblättern, deren jedes eine dreifächerige Anthere trägt. In der Mitte der Blüte ist eine nicht funktionsfähige aufrechte Samenanlage mit einfachem Integument vorhanden. Dieses bildet eine längere gebogene Röhre, die oben in eine narbenähnliche, verbreiterte Fläche endigt. Die Pollenkörner sind elliptisch (Fig. 46 bis 48).

Die weiblichen Blüten sitzen ebenfalls einzeln in den Achseln der Zapfenschuppen ihrer weit größeren weiblichen Zapfen. Das Fruchtblatt umschließt die Samenanlage fast vollständig, nur das stark verlängerte Integument sieht hervor. Die Samenanlage

ist aufrecht, atrop. Ihre Bestäubung durch Insekten ist hier sichergestellt, sie werden durch den zuckerhaltigen, aus der Mikropyle ausgeschiedenen Tropfen angelockt. Die



Fig. 46. Welwitschia mirabilis. Blühende jüngere Pflanze. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

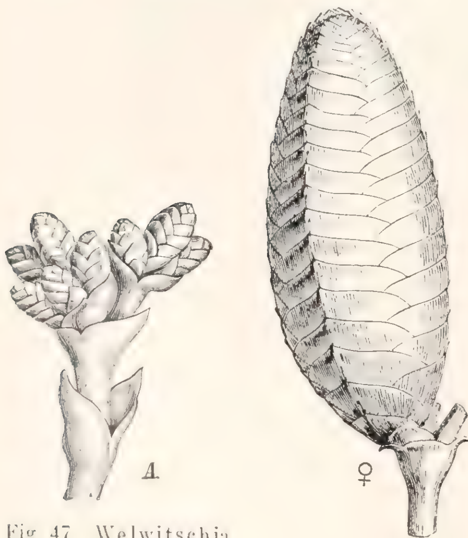


Fig. 47. Welwitschia mirabilis. Stück eines männlichen Blütenstandes. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

Fig. 48. Welwitschia mirabilis. Ein weiblicher Zapfen. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

reifen Samen sind von dem flügelartig verbreiterten und verholzten Fruchtblatt umschlossen. Die Fruchtzapfen werden intensiv rot, so daß wohl auf Verbreitung durch Tiere geschlossen werden darf.

Der Embryo tritt mit dem Wurzelende aus der Samenschale hervor, es folgen die Keimblätter, die sich ausbreiten; aus dem Hypocotyl wächst ein Fortsatz ins Endosperm hinein, der es aussaugt und die Nährstoffe dem Keimling zuführt. Später ist von ihm nichts mehr zu erkennen. Den Kotyledonen folgen alsbald die beiden einzigen Blätter und der Stammscheitel beginnt ebenfalls sich zweilappig zu verbreitern, wie es am älteren Stamme so charakteristisch hervortritt.

Gnetum ist in zahlreichen klimmenden Lianen in den Tropen Asiens, Afrikas und Amerikas in feuchteren Wäldern verbreitet, Gnetum Gnemon der einzige Baum der Gattung als Fruchtbaum in Java und Niederländisch-Indien vielfach in Kultur.

Die Pflanzen sind mit großen netzaderigen dekussierten Laubblattpaaren ausgerüstet, die ganz den Eindruck von Blättern angio-

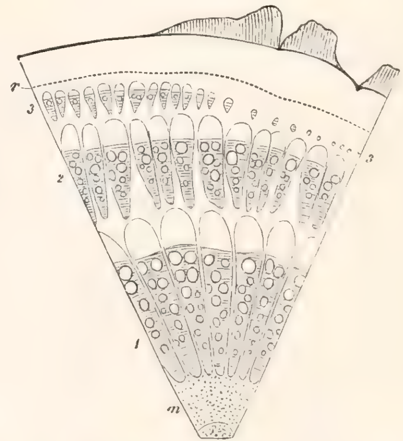


Fig. 49. Gnetum scandens. Stück eines Stammquerschnittes mit 3 konzentrischen Zuwachszonen, 1 bis 3 r Rinde, m Mark. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

spermer Pflanzen hervorrufen. Der Stamm wächst bei Gnetum Gnemon regelmäßig in die Dicke. Bei den kletternden Vertretern der Gattung findet sich wiederholte Kambiumbildung, wie es ja für Lianen vielfach bekannt ist. So sind diese Kletterstämme mit mehreren konzentrischen Holzringen versehen (Fig. 49).

Die Blüten sitzen in ährenartigen Infloreszenzen vereinigt, die blattachselständig entstehen, verzweigt oder unverzweigt sein können. Wirtel von Hochblättern teilen die Blütenstandsachse in Abschnitte und über jedem Hochblattwirtel stehen in den männlichen Infloreszenzen zunächst ein Wirtel von unfruchtbaren weiblichen Blüten, darüber eine mehrfache Reihe männlicher Blüten in akropetaler Entstehungsfolge. Die Blüten sind rings von Haaren umringt und jedes Staubblatt wird von einfacher, aus zwei verwachsenen Hochblättchen gebildeter Hülle umgeben. Die Staubblätter öffnen sich durch einen quer über den Scheitel verlaufenden Riß, die Pollenkörner sind kugelig rund. Die funktionslosen weiblichen Blüten der männlichen Infloreszenzen besitzen innerhalb des sie umhüllenden Fruchtblattes (oder Perigons) nur ein Integument, während wir bei den normalen fertilen Samenanlagen deren zwei finden, eine Tropfenausscheidung an der Mikropyle ist trotzdem auch bei ihnen wahrnehmbar und ihre Rolle ist vielleicht die von Nectarien geworden, die bestäubende Insekten herbeilocken sollen (Fig. 50). Die weiblichen Infloreszenzen von Gnetum sind den männlichen vollkommen ähnlich, nur steht in dem Winkel der ringförmig verwachsenen Hochblätter hier lediglich ein Wirtel weiblicher Blüten. Jede wird von ihrem Perigon (oder Fruchtblatt) umhüllt und von zwei Integumenten bekleidet, deren Inneres weit aus der Hülle vorgestreckt ist. Die Tropfenausscheidung läßt einen deutlich süßen Geschmack erkennen (Fig. 51, 52).

Die Samen werden von einer aus dem äußeren Integument hervorgegangenen Steinschale umhüllt, während das Fruchtblatt fleischige Beschaffenheit angenommen hat. Die Samen werden durch Tiere verbreitet und zwar die ovalrundlichen durch Affen, deren Darmkanal sie passieren, während die langgestreckten und scharf gerippten der Molukken von den großen Nashornvögeln verschleppt werden, die die fleischige Schicht verzehren.



Fig. 50. Gnetum Gnemon. Männlicher Blütenzweig. Aus dem Bonner Lehrbuch.



Fig. 51. Gnetum latifolium. Stück einer weiblichen Infloreszenz. Aus Engler Prantl, II. Bd.

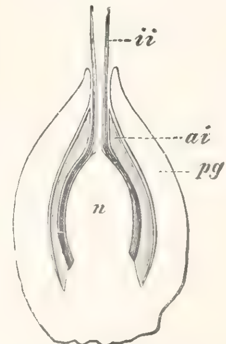


Fig. 52. Längsschnitt durch eine Einzelblüte von Gnetum Gnemon. n Nucellus, ii, ai die Integumente, pg Blütenhülle. Aus dem Bonner Lehrbuch.

Die Samenkeimung läßt das vorangehende Wurzelende und zwei Kotyledonen erkennen. Das Hypocotyl wird hier stark entwickelt und bildet (wie bei Welwitschia, jedoch in noch stärkerem Grade) einen das Endosperm aussaugenden Fortsatz, der diesen beiden Gnetaceen allein eigen ist. Die auf die Keimblätter folgenden Blattpaare zeigen bei Gnetum Gnemon sofort die typische Form der Blätter, bei den schlingenden Arten dagegen, oder doch bei einigen von ihnen, werden zunächst nur Niederblätter von Schuppenform gebildet, wie ja schlingende Pflanzen auch in anderen Fällen erst sogenannte Vorläuferspitzen bilden, welche bei den Windebewegungen dem windenden Sprosse minder hinderlich sind, als die normalen weit abspreizenden Laubblätter, die nach Umschlingen der Stütze auch an den Gnetumkeimlingen erscheinen (Fig. 53).

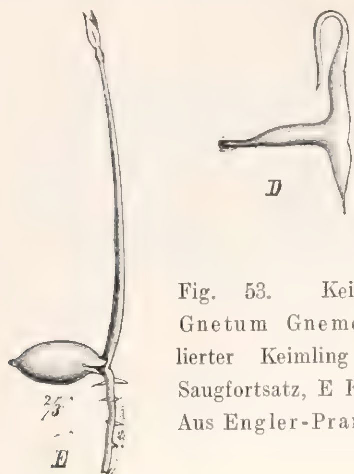


Fig. 53. Keimung bei Gnetum Gnemon. D isolierter Keimling mit dem Saugfortsatz, E Keimpflanze. Aus Engler-Prantl, II. Bd.

Literatur. ***Engler und Prantl,*** *Natürliche Pflanzenfamilien, Bd. II, 1. Abt. Leipzig 1889.* — ***Strasburger, Jost, Schenck, Karsten,*** *Lehrbuch der Botanik für Hochschulen, 11. Aufl. Jena 1911.* — ***R. v. Wettstein,*** *Handbuch der Systematischen Botanik, 2. Aufl. Leipzig und Wien 1911.* — ***John M. Coulter and Charles J. Chamberlain,*** *Morphologie of Gymnosperms. The University of Chicago Press. Chicago Ill. 1910.* — *In diesen hier zitierten neuesten Quellen sind alle in Betracht kommenden Spezialarbeiten, deren Anführung übermäßigen Raum beanspruchen würde, leicht aufzufinden.*

G. Karsten.

II.

Haar.

Anthropologisch.

I. Die Behaarung im ganzen. II. Rassenunterschiede. 1. Die Haarform. 2. Haarquerschnitt, Implantation und Größenverhältnisse. 3. Haarfarbe.

Die Anthropologie des Haares — ein Teil der „Rassenmorphologie" (s. Bd. 8. S. 106) — betrachtet einerseits die Behaarung des Menschen im Rahmen der Primatenmorphologie, also Entstehung bezw. Reduktion der Gesamtbehaarung und der einzelnen regionalen Haarsorten und andererseits die Rassenunterschiede nach Haarform und Haarfarbe. Eine sehr eingehende und vielseitige, ausgezeichnete und glänzend ausgestattete Bearbeitung des Menschenhaares hat Friedenthal (1908) vorgelegt, auf die ganz besonders verwiesen werden muß; die morphologische Seite erfährt bei Wiedersheim (1908) eingehende Würdigung. — Waldeyer (1884) gab einen prächtigen und unentbehrlich gewordenen Haaratlas heraus und Fritsch (1912) eine weitgehende und prächtige Rassenbeschreibung.

I. Die Behaarung im ganzen.

Die Haararmut, die den Menschen vor allen Primaten spezifisch auszeichnet, entsteht erst kurz vor der Geburt. Vorher, vom Ende des 5. Schwangerschaftsmonates an, hat der menschliche Fetus eine dichte, aus feinen Härchen bestehende Haardecke, bei uns meist farblos (?) öfter schwarz (? Bei anderen Rassen?), die sogenannte „Lanugo" (Wollhaarkleid). Diese Haare sind in sogenannten „Strömen" angeordnet (vgl. Schwalbe [1911] und besonders Wiedersheim [1908] und Friedenthal [1908]), sie bilden mehrfach Wirbel, deren morphologisch wichtigster der Eckersche Vertex coccygeus, der Steißhaarwirbel ist, dessen Ausbildung mit der Reduktion des Schwanzes zusammenhängt. Später, gegen die Geburt, entsteht dort eine kleine Steißbeinglatze und oft ein Steißbeingrübchen (vgl. Lehrbücher der Entwickelungsgeschichte des Menschen, z. B. Keibel und Mall, Leipzig 1910, ferner Wiedersheim l. c.). Gegen die Geburt fällt die Lanugo großenteils aus, ein Teil bleibt aber bis gegen die Pubertät als feine Flaumhärchen einzeln zerstreut stehen. An Wimpern, Brauen und Kopfhaut tritt das (Sekundärhaar) Dauerhaar auf, zuerst die kindliche Form, das Kinderhaar (dünner und weicher), dann die Erwachsenenform, das „Terminalhaar". Es sprießt bei der Frau an Achselgegend und Schamberg, hier quer nach oben abgegrenzt, dann hier und da (selten) auch am Brustwarzenhof und an den unteren Extremitäten, beim Mann an Achsel, Schamgegend, und als Streifen bis zum Nabel heraufreichend, am Damm und After, im Gesicht als Bart, an Brust, Armen und Beinen. Die drei oder vier zuletzt genannten Stellen sind aber nur bei haarreichen Rassen behaart (s. unten).

Die Phylogenese dieses typischen und eigentümlichen Haarwuchses ist nicht klar. Warum der nach Ausweis von vergleichender Anatomie und Embryologie (Lanugo) sicher behaarte Vorfahr des Menschen sein Haarkleid verlor, ist völlig rätselhaft; daß er es verlieren konnte und die Blutzirkulation der Haut wärmeregulierend eintrat, erklärt natürlich nichts. — Ob an den beim Menschen stark behaarten Stellen das alte Haarkleid erhalten oder nachher ein neues erworben wurde, ist nicht fertig ausgemacht. Die sexuell verschiedene Behaarung (Bart, Scham) dürfte sekundär durch sexuelle Zuchtwahl erworben sein; schon Darwin zeigt, daß solche Merkmale dann auch bei nahen Verwandten (hier Rassen) stark variieren. Auf die verschiedenen Erklärungsversuche kann hier nicht eingegangen werden (s. Friedenthal, Wiedersheim).

Der Haarreichtum nimmt im Alter meistens zu (oft sehr stark, buschige Brauen, Körperbehaarung); Glatzenbildung hält Friedenthal für normal, beschreibt sie

auch beim Affen (in Gefangenschaft!) — beides dürfte aber sicher und stets pathologisch sein — nur die Entfärbung der Haare im Alter ist normal.

Von Anomalien der Behaarung interessiert am meisten die Ueberbehaarung. Wiedersheim unterscheidet mit anderen eine Pseudohypertrichosis lanuginosa (das Wort Pseudo würde man besser weglassen), deren Wesen darin besteht, daß das fetale Wollhaarkleid statt zu verschwinden exzessiv auswächst; so entstehen Haarmenschen, sogenannte „Hundemenschen“ deren eine Menge bekannt geworden sind. Dagegen wird als Hypertrichosis vera (vielleicht wäre besser: Hypertrichosis terminalis) ein exzessives Wachstum des Terminalhaares benannt. Dieses zeigt sich besonders in mächtiger Bartentwickelung bei Weibern, in pferdemähnenartigen Haarbüschen am Rücken oder Brust usw., so daß auch hier auf Jahrmärkten gezeigte Monstra entstehen. — Auch der Altersbart der Frauen starkbehaarter Rassen muß hier erwähnt werden. Diese Bartbildung hängt mit Funktionseinstellung oder Aenderung der Eierstöcke zusammen. Daß umgekehrt der Männerbart bei frühzeitig kastrierten Individuen nicht sprießt, ist bekannt. Daß das rassenmäßig — also nicht als Anomalie wie obige Fälle — entstehende feine Haarkleid, das Klaatsch an australischen Kindern, Stuhlmann an Akkakindern fand, als Hypertrichosis lanuginosa bezeichnet werden darf, ist sehr wahrscheinlich. Dagegen dürfte die bei Aino gelegentlich zu einer locker-pelzartigen Haardecke führende Körperbehaarung eine terminale sein, wie es besonders starke Bart- und Körperhaarbildung bei uns ist.

Das Gegenteil, Hypotrichosis, angeborener Haarmangel, sogenannte Haarlosigkeit oder besser Haararmut ist eine Mißbildung, bei der Sekundärhaare ganz fehlen, am Kopf findet sich nur etwas lanugoartiger Flaum, öfter gar kein Haar, Brauen, Wimpern, Körperhaare fehlen. Die Erscheinung vererbt sich (nach Mendelscher Regel? s. Fischer 1910) auch ein haarloses Australier-Geschwisterpaar ist einmal beobachtet worden (Zeitschr. Ethn. Verh. 1881).

II. Rassenunterschiede.

1. **Die Haarform.** Unter den Rassenmerkmalen der Menschen dürfte die Haarform eines der besten sein; wir dürfen annehmen, daß sie von direkter Umweltwirkung unbeeinflußt ist, daher einen wirklichen erblichen Rassencharakter darstellt.

Unter „Haarform“ versteht der Anthropologe die Art und Weise wie das Einzelhaar an der menschlichen Haut hängt und wie es sich zu seinen Nachbaren verhält. — Fritsch (1912), der die anthropologische Wichtigkeit besonders betont, nennt das „Haartracht“. — Man kann folgende Haarformen unterscheiden (etwas modifiziert nach Ranke, Topinard, Waldeyer u. a.): 1. gerade, a) straff, b) schlicht, 2. wellig, a) flachwellig, b) engwellig, c) lockig, 3. gekräuselt, a) lockerkraus, b) dichtkraus, c) engspiralig, (d. „fil-fil“). Bei den „geraden“ Haarformen hängen die Einzelhaare einander parallel ohne stärkere Biegungen und ohne gegenseitige Beziehungen vom Körper ab; dabei kann jede Spur einer Biegung fehlen, bedingt durch Derbheit und Dicke des Einzelhaares, dann ist das Haar „straff“, oder aber das Haar ist dünner, weicher, biegt sich, sich der Unterlage anschmiegend, es ist „schlicht“. Die wellige Haarform ist dadurch ausgezeichnet, daß das Einzelhaar welligen Verlauf hat; je die Haare ganzer Regionen haben etwa denselben Wellengang, so daß eine gemeinsame Wellung entsteht; nach Zahl und Tiefe der welligen Biegungen spricht man von flach- und engwellig. Bei engster Wellung, die für alle benachbarten Haare gleichmäßig ist, legen sich die Wellenkämme je ineinander, wie man etwa gleichartige Stücke Wellblech fest aufeinander schichten kann. Denkt man sich nun solche mehrschichtige Wellblechbeuge senkrecht zu den Wellen (von beiden Enden her) zusammengedrückt, so daß die Wellen sehr hoch und sehr schmal werden — ja an der Wellenwurzel schmaler als nahe am Wellenrücken — dann haften die einzelnen Wellbleche so fest aneinander, daß man sie nicht mehr ohne neue Verbiegung auseinanderbringt; jede Welle ist von der darüberliegenden zwingenartig umfaßt und packt ihrerseits ebenso die darunterliegende. Dasselbe kommt bei enger Haarwellung zustande; die Haare haften aneinander. Derartig enge Wellung erreicht beim Menschen nie hohe Grade, so daß nur ein recht lockeres Aneinanderhaften gelegentlich zustande kommt. Beim Schaf dagegen erreicht die Wellung jene höchsten Grade, das Einzelhaar hat also die Form eines ganz engen Mäanders; die Mäanderbiegungen der Nachbarhaare greifen ineinander, so daß alle Haare zusammenhalten — „Stapelbildung“ — man kann also die „Schur“ oder das „Vlies“ im ganzen abschneiden; derartig engwellige Haarform nennen wir wollig. Wolliges Haar kommt beim Menschen nicht vor, wie besonders Fritsch wieder mit Recht betont. Der Neger hat spiralgedrehtes Haar (s. unten). Endlich lockig nennen wir ein Haar mit weiteren Wellengängen und einer Endspiraldrehung oder auch schlichtes Haar mit einigen Wellenbiegungen des Endes oder einer Spiralbiegung des Endes; die „lockige“ Form paßt nicht ganz in das „Schema“, sie zeigt, daß

eben das Schema zur kurzen Beschreibung ganz praktisch, daß aber die Formen keine Gegensätze, keine starren Typen sind, sondern auseinander entstanden und mit Uebergangsformen verbunden sind. Die dritte, die krause Haarform, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Einzelhaar eine Spirale beschreibt. Der Wellenverlauf des Einzelhaares geht gewöhnlich in einer einzigen Ebene vor sich, das Spiralhaar geht aus einer solchen heraus. Lockerkrauses Haar hat dabei keine Beziehungen zwischen den Einzelhaaren, jedes Haar dreht sich für sich zu einer Spirale mit großem Radius und geringer Tourenzahl. Das ist die Haarform der „Krausköpfe", die man bei uns sieht. Je enger die Spiralen werden, desto mehr werden die von benachbarten Haaren ineinandergreifen. Engspiralige Haare tun das derart innig, daß auch hier eine Stapelbildung eintritt; die engen Spiralhaare verflechten sich wie das Haar einer Roßhaarmatratze. Die Haarform des Negers ist typisch derart; was das Negerhaar also mit Schafwolle vergleichen läßt, was dem Neger die Bezeichnung „Wollkopf" eingebracht hat, ist die Stapelbildung, die Möglichkeit, das ganze abgeschnittene „Vlies" an einem Stück zu belassen; aber die Form von Negerhaar und Wolle ist recht verschieden. Ist engst spiralgedrehtes Haar zugleich sehr kurz und nicht allzu dicht gestellt, so legen sich die Spiralen je benachbarter Haare zu kleinen Kugeln zusammen, dazwischen sieht man die Haut; so ist der Kopf mit kleinen Haarbällchen bedeckt, von Pfefferkorn- bis Erbsengröße. Diese Haarform (der Buschmänner und Hottentotten) wird fil-fil genannt; „Pepperköppe" nennen die Buren jene Eingeborenen.

Auf Grund der Haarform hat man mehrfach Rasseneinteilungsversuche der Menschheit unternommen (Fritz Müller, Haeckel und viele andere), man spricht von Lissotrichen (gerade Form), Kymotrichen (wellige) und Ulotrichen (krause). Eine Einteilung nur nach der Haarform ist unnatürlich, ein künstliches System.

Die lissotrichen Rassen verteilen sich auf die Völker der Mongolen, Eskimo, Indianer Malayen, die kymotrichen auf Europäer, Vorderasiaten, indische Stämme, Wedda, Australier; engwellige auf gewisse melanesische und mikronesische Stämme, und auf nubisch-abysinische Stämme; die ulotrichen auf Neger, Negrittos, gewisse papuanisch-melanesische Stämme. Fritsch (1912) zeigt, daß die Chinesen das straffste kräftigste Haar aller Rassen haben.

Wie sich die Haarformen genetisch zueinander verhalten, ist nicht bekannt; am wahrscheinlichsten dürfte sein, daß die schlichtwellige Form die Urform war, denn kein anderer Primate hat heute ganz straffes oder richtig krauses Haar; vom schlichten Haar aus hätte sich dann engwelliges und krauses und nach der anderen Seite straffes herausgebildet. Daß krauses Haar bei Rassenkreuzung gegen schlichtes dominant ist (Darenport-Fischer), spricht dafür; ebenso die sehr wahrscheinliche Dominanz auch des straffen Haares (Bean), so daß die Neuerwerbungen dominant wären, wie manche Erfahrungen bei Tier und Pflanze lehren (s. Fischer, Rehobother Bastards, Jena 1913, S. 145).

2. Haarquerschnitt, Implantation und Größenverhältnisse. Mit der Form des Einzelhaares hängt seine Querschnittform, Implantation, Dicke und zum Teil Länge aufs engste zusammen.

Das menschliche Haar ist nicht etwa stets drehrund, sondern zum Teil abgeplattet. Der Querschnitt ist bei straffem und schlichtem Haar annähernd kreisrund, gelegentlich (bei straffem) fast viereckig mit abgerundeten Ecken oder leicht abweichend vom Kreis gegen die Ellipse. Bei schlichtem, welligem und krausem Haar tritt dann aber die ovale und Ellipsenform immer stärker hervor. Pruner Bey hat (1864 und 65) zuerst genauer darüber gearbeitet (s. Fritsch, Waldeyer, Friedenthal, Lehrbücher von Topinard, Ranke). Bei Negerhaar, noch mehr bei Hottentotten- und andererseits Papuahaar sind die Querschnitte schmalelliptisch, so daß die Ellipsenachsen sich wie 60: ja wie 50: und wie 35 : 100 verhalten. Die betreffenden Querschnittsformen sind je für einzelne Rassen zwar charakteristisch, aber es bestehen keine scharfen Grenzen und die Variabilität innerhalb der Rasse ist recht groß. Die Flachheit je des betreffenden Haares ist mit ein Grund für seine Biegung. Der zweite ist die Art der Implantation. Schlichtes Haar sitzt unter einem Winkel von etwa 45° bis 90° in der Haut, das straffe Haar — und schlicht und straff gehen ja ineinander über — bevorzugt die oberen Werte, ja zeigt oft nur solche. Die Richtung des Haares geht innerhalb der Haut geradlinig weiter. Aber ebenso geht die Spiraldrehung des Kraushaares innerhalb der Haut weiter. Auf dem mikroskopischen Schnitt sieht man daher Negerhaare und andere Kraushaare sichelförmig gebogen in der Haut verlaufen; gelegentlich ist die Haarzwiebel nochmals besonders abgebogen (s. Bloch et Vigier 1904, Frédéric 1906, Fritsch 1912). Beim Mongolen ist das Haar am tiefsten eingepflanzt, beim Hottentotten am wenigsten tief (Fritsch).

Auch die Zahl der Talg- und Schweißdrüsen ist rassenmäßig verschieden, sie sind am stärksten ausgebildet bei nigritischen Völkern; bei braunen Rassen (Nordafrika) sind sie oft fast rudimentär (Fritsch). Auch

die Dicke des Haares wechselt nach Rassen. Zunächst ist innerhalb der Rassen die Dicke individuell sehr variabel. Stets ist Bart- und Schamhaar dicker als Kopfhaar; am dicksten sind die Wimpern. Dicke Tasthaare („Sinushaare") hat der Mensch nicht, auch embryonal keine Reste mehr (Frédéric 1905). Die durchschnittliche Dicke des Männerkopfhaares (s. Scheffelt 1912) beträgt im Mittel für:

Hottentotten (Fritsch)	0,05—0,08 mm
Bantuneger (Scheffelt)	0,05—0,08 „
Melanesier (Scheffelt)	0,093 „
Mittelamerikanische Indianer (Scheffelt)	0,097 „
Europäer (versch. Autoren)	0,09—0,11 „
Malayen von Boeroe und Nias (Scheffelt)	0,097—0,11 „
Malayen von Sumatra (E. Fischer)	0,08—0,15 „
Japaner (Baelz)	0,09—0,14 „

Ueber die natürliche Länge des Haares wissen wir wenig. Geschlechtsunterschied besteht darin nicht. Bei Hottentotten und Buschmännern scheint tatsächlich die natürliche Gesamtlänge des Kopfhaares oft nur 10 bis 15 cm zu betragen; bei Negern ist es länger, aber gewiß nicht so lang wie bei Europäern und Mongolen, wo $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ m der normale Durchschnitt sein dürfte, und Indianer haben noch längeres Haar. Individuelle Fälle von 2, ja 3 m langem Haupthaar sind Ausnahmen.

Schließlich muß bezüglich Rassenunterschieden noch auf die große Ungleichheit des Körperhaares hingewiesen werden. Brauen und Wimpern scheinen gleich. Das übrige Körperhaar, Bart, Scham, Achsel, männliche Brust und Extremitäten, ist relativ reich entwickelt bei Europäer, Australier und Aino, (nur hier bestehen z. B. echte große „Vollbärte"). Bei der südlichen europäischen Rasse ist auch bei der Frau ein leichtes Schnurrbärtchen normales Rassenmerkmal. Schon etwas weniger stark behaart, aber immerhin noch ziemlich gut sind manche melanesischen Stämme, manche indischen Gruppen (Toda) — alle anderen sind haarärmer, so daß eine ziemliche Kluft besteht. Buschmänner und Hottentotten haben fast gar kein Körperhaar, Indianer, Eskimo ebenfalls, vorab keinen Bart. Bei Mongolen kommt der Bart offenbar in späterem Alter als bei uns. Auf die eigenartige Form des Bartes bei Wedda machen P. und F. Sarasin (Weddawerk 1892) aufmerksam; der Bart läßt die eigentlichen Wangen frei, auch die Vorderseite der Unterlippe (unsere „Mücke") und bedeckt fast nur die Unterseite des Kinnes, den Mundboden, um in Form eines sehr lichten Ziegenbartes abwärts zu hängen; auch sonst im malayischen Archipel, Ostasien und Südsee kommt diese Bartform vor.

3. Haarfarbe. Die Haarfarbe des Menschen (deren anatomische Grundlage in anatomischen Lehrbüchern nachzusehen ist und bei Fritsch) schwankt von fast weiß über gelbliche, braune, rotbraune, sattbraune, schwarzbraune oder von fast weiß über silbergraue, graue, dunkelgraue bis wirklich schwarze Töne.

Die Haarfarbe des einzelnen Kopfes ist je fast einheitlich; nur das Haar an Vorderkopf und Schläfen ist gelegentlich etwas heller als das am Hinterhaupt. Fleckung kommt nur in Form von partiellem, sich auf ein oder mehrere kleine Haarsträhnen erstreckendem Albinismus, also als normale Erscheinung nicht vor. Auch in sich ist das Einzelhaar gleichmäßig gefärbt. Dagegen bestehen bei Blond- und Braunhaarigen (in Europa) sehr oft Unterschiede — oft recht starke — zwischen der Farbe von Kopf- und Körperhaar (s. Fischer 1907). Das Bart- und Schamhaar ist bei braunem oder dunkelblondem Kopfhaar sehr oft hellblond oder noch öfter rotblond oder ausgesprochen rot. Lenz (Die idioplasmatische Vererbung beim Mann, Jena 1913) macht einen besonderen Vererbungsmodus bei Rassenkreuzung als Grund dafür sehr wahrscheinlich, ebenso dafür, daß in einer Mischbevölkerung (Europa) die Frauen etwas häufiger dunkelhaarig sind als die Männer. Ebenso möchte E. Fischer (Rehobother Bastards, Jena 1913) zeigen, daß das „Nachdunkeln" auf Dominanzwechsel beruht, also stets eine Bastardierungserscheinung darstellt. Unter Nachdunkeln versteht man die Erscheinung, daß (bei uns in Zentraleuropa etwa $\frac{3}{4}$ aller Individuen) blonde Kinder im Laufe ihres zweiten Lebensdezennium allmählich brünett werden.

Als besonders auffällige Farbe muß das Rot noch erwähnt werden. Nach Fischer (1907) gibt es förmlich zwei Farbreihen, wie oben schon angedeutet, deren eine das Rot enthält, während es in der anderen völlig fehlt. Davenports (1909) Schluß aus seinen Vererbungsstudien, daß Rot und Schwarz zwei unabhängige Erbfaktoren sind, scheint das zu bestätigen. Dagegen wissen wir gar nichts darüber, warum und wie nun in einer Bevölkerung mit blonden, braunen, schwarzen Haaren wirklich rein rote mit brennendem Fuchsrot auftreten. Man spricht von „Rutilismus" als besonderer Erscheinung (parallel zu Melanismus, Albinismus) zumal bei Rothaarigen so oft eine besondere Neigung zu sonstigen Pigmentanomalien, vor allem Sommersprossen besteht. Auf was Rutilismus beruht, ist völlig unbekannt. Die anatomische Grundlage ist ein roter körniger Farbstoff an Stelle der gewöhnlichen Pigmentkörner. Auch diffuse rote Farbe wird beschrieben (Frédéric [1907], Fritsch [1912], nach dem sie die

ganze Haarsubstanz durchtränkt). — In Deutschland fand die große Virchowsche Statistik 0,25% Rothaariger (wohl eine zu niedrige Ziffer! [Bolk]) — dabei sind z. B. in Elsaß-Lothringen deren 1,34%, in Mecklenburg-Schwerin 0,09% (aus Frédéric), Holland hat (Bolk 1907) deren 2,45%, Italien hat 0,58% — ob Zusammenhang mit bestimmten normalen Haarfarben besteht, ist noch unsicher. Heute dürfte man am ersten daran denken, daß bei der betreffenden elterlichen Kreuzung ein Faktor ganz wegbleibt oder sich zwei sonst seltene Faktoren treffen, wodurch die rote Farbe ausgelöst wird; Untersuchungen über den Vererbungsmodus wären höchst wichtig.

Vielleicht steht in einem gewissen Zusammenhang mit der Rothaarigkeit der Albinismus (halbalbinotische Neger haben stets rötliches Haar). Total albinotische Haare sind weiß (s. auch „Haut"), zeichnen sich durch gänzlichen Mangel des Pigmentes aus; halbalbinotische haben etwas diffuses Pigment, eventuell auch rötliche Körnchen (Frédéric). Total albinotische Individuen zeigen sich häufig besonders hinfällig, schwächlich. Der Pigmentmangel ist eine rein individuelle Hemmungsmißbildung, eine wirkliche Rasse bezw. deren Rückschläge darf man keinenfalls darin sehen. Die Vererbung erfolgt nach den Mendelschen Regeln (rezessiv) Pearson u. a. (1911).

Schließlich muß noch die normale Entfärbung der Haare im Alter erwähnt werden, in neu sprießenden Haaren bildet sich kein Pigment mehr, so werden allmählich beim normalen und unvermerkt vorsichgehenden Haarwechsel immer mehr farbige Haare durch weiße ersetzt. (Der Glanz des weißen Haares ist durch Gasbläschen im Haar bedingt.) Der Ersatz der farbigen Haare kann bei sehr raschem Haarwechsel, z. B. nach schweren Krankheiten, relativ schnell und plötzlich weiß oder wenigstens grau erscheinen lassen. Ob es auch wirklichen Pigmentverlust im stehenbleibenden fertigen Haares gibt, also wirklich vollständig plötzliche Zerstörung des Pigmentes und Weißwerden ist noch nicht ganz sicher (s. z. B. Bälz, Anthr. Korrespbl. 1908).

Wirft man nun einen Blick auf die Verteilung der Haarfarben über die Erde, so muß man sagen, der Mensch ist ganz vorwiegend dunkelbraun, schwarzbraun und schwarz. Schwarz und schwarzbraun sind ganz Amerika, Australien, Südsee, Afrika und Asien mit der Ausnahme der sporadischen Blonden im afrikanischen Atlasgebirge (s. Rassenbeschreibung Bd. 8, S. 102) und blonder Elemente nachweisbar europäischer Einwanderung im Kaukasus und Vorderasien. Schwarzbraun und dunkelbraun ist der Südrand Europas, braun Zentraleuropa, Nordeuropa (s. Karte, Bd. 8 S. 100), während Blondheit einigermaßen geschlossen nur stellenweise in Nordeuropa (Schweden) sitzt und von da ausstrahlend Nordeuropa und Mitteleuropa durchsetzt.

Zur statistischen Untersuchung sind einfache Farbworte kaum brauchbar, da z. B. unter „Blond" recht Verschiedenes verstanden wird, eine scharfe Grenze gewisser Blond gegen Braun nicht besteht. An Stelle der älteren papierenen Farbtafeln hat Gray (Man 1908, 27) ein „Tintometer" angegeben, das aber wegen Preis und Umfang nur im Laboratorium verwendbar. Sonst ist die neueste Farbtafel von E. Fischer (1907) vorgelegt und wird viel benützt. Sie besteht aus künstlichen Haaren (30 Nummern) in Etuis und ist durch P. Hermann in Zürich für 25 Mk. zu beziehen.

Anmerkung. Von künstlicher Beeinflussung des Haares sei auf die Sitte des Epilierens hingewiesen, der viele Völker, besonders haararme huldigen, indem die Körperhaare entfernt werden; allenthalben werden Haare verschnitten oder rasiert; kaum hierhergehörig sind Frisuren, da sie meist das Haar als solches intakt lassen. Dagegen sei noch künstliche Färbung und Entfärbung bei Kultur- und Naturvölkern erwähnt; auch an posthume Entfärbung muß man denken bei der Beurteilung von Haaren aus der Vergangenheit, so ist z. B. ägyptisches Mumienhaar oft gebleicht.

Literatur. ***Bloch et Vigier,*** *Recherches histol. sur le follicule pileux et le cheveu de deux Nègres. Bull. Soc. Anthr. Paris 1904.* — ***Bolk,*** *Verbreitung der Rothaarigen in den Niederlanden. Zeitschr. Morph. Anthr.* **XI,** *1907.* — ***Davenport,*** *Heredity of Hair color in Man. Am. Natural.* **43.** *1909.* — ***E. Fischer,*** *Bestimmung der menschlichen Haarfarben. Anthr. Korrespbl. 1907. Erbliche Haararmut usw. Arch. Rassen-Ges. Biol. 1910.* — ***Frédéric,*** *Sinushaare der Affen usw. Zeitschr. Morph. Anthr. 1905. Rassenunterschiede der menschlichen Kopfhaare, ebenda 1906. Albinismus, ebenda 1907.* — ***Friedenthal,*** *Beiträge zur Naturgeschichte des Menschen. Jena 1908 (Lit.).* — ***Fritsch,*** *Eingeborene Südafrikas. Breslau 1872.* — ***Derselbe,*** *Das Haupthaar und seine Bildungsstätte bei den Rassen des Menschen. Berlin 1912 (Lit.).* — ***Pearson, Nettleship and Usher,*** *A Monograph on Albinism in Man. London 1911.* — ***Schwalbe,*** *Richtung der Haare bei Affenembryonen. (Selenka's „Menschenaffen"* **X***) Wiesbaden 1911.* — ***Waldeyer,*** *Atlas der menschlichen ..... Haare usw. Lahr 1884.* — ***Wiedersheim,*** *Der Bau des Menschen usw. Tübingen 1908.*

Eugen Fischer.

Haffe.

So werden durch Strandwälle, Sandbarren oder Dünen abgedämmte Teile des Meeres genannt. Vgl. den Artikel „Meere".

Hagenbach-Bischoff
Eduard.

Geboren am 20. Februar 1833 in Basel, gestorben am 23. Dezember 1910 ebenda. Er studierte in Basel, Genf, Berlin und Paris, wurde 1856 Lehrer der Physik und Chemie an der Gewerbeschule in Basel, 1862 Professor der Mathematik und 1863 der Physik an der Universität Basel, 1874 Direktor der physikalischen Anstalt des Bernouillanums 1860 gab er eine Korrelation des Poiseuilleschen Gesetzes — Strömung in Kapillaren — wegen der lebendigen Kraft der Flüssigkeiten heraus.

Literatur. *Biogr. Notiz über E. H.-B., Arch. de Genève 31, 1911.*

E. Drude.

Haidinger
Wilhelm Karl Ritter von.

Geboren am 5. Februar 1795 in Wien, gestorben am 19. März 1871 ebenda. Er studierte seit 1812 in Graz und Freiberg Mineralogie; von 1822—1826 lebte er im Ausland, zumeist im Hause des Bankiers Thomas Allan in Edinburg, mit dessen Sohn er Reisen nach Skandinavien, Deutschland, Frankreich und Italien unternahm. 1827—1840 lebte er in Elnbogen in der Porzellanfabrik seiner Brüder, kam dann als Bergrat nach Wien, wurde Sektionsrat im Ministerium für Landeskultur und Bergwesen und an der geologischen Reichsanstalt. Die Berliner Akademie, zu deren Gründung er 1846 wesentlich mitgewirkt hatte, ernannte ihn zu ihrem Mitglied. 1866 trat er in den Ruhestand. Haidinger veröffentlichte eine große Reihe kristallographischer, optischer und mineralogischer Untersuchungen. Er ist der Entdecker des Dichroismus. Seinen Namen tragen die Haidingerschen Büschel, eine Erscheinung, die durch Einwirkung von polarisiertem Licht auf die Netzhaut entsteht.

Literatur. *Rose, Erinnerungen an H., 1871.*

E. Drude.

Haidingersche Lupe.

Ein Apparat zur Untersuchung des Pleochroismus. Er besteht aus einem Kalkspatrhomboeder, vor dessen eine Fläche eine Metallplatte mit viereckiger, mit den Kanten den Rhomboederdiagonalen paralleler Oeffnung gesetzt ist, die man durch den Kalkspat doppelt sieht. Vor diese Oeffnung wird das zu untersuchende Mineral gehalten und gedreht. Vgl. den Artikel „Kristalloptik".

Hales
Stephan.

Geboren am 7. oder 17. September 1677 in Beckesbourne in Kent. 1696 begann er seine Studien in Cambridge, die theologischer, aber auch mathematischer und naturwissenschaftlicher Art waren. 1709 wurde er Pfarrer von Teddington in Middlesex, wo er sein ganzes Leben trotz mehrerer Berufungen nach anderwärts blieb. 1717 wurde er zum Mitglied der Royal Society erwählt, die ihm 1739 die Copley-Medaille verlieh. 1733 wurde er Doktor der Theologie von Oxford und 1753 auswärtiges Mitglied der Pariser Akademie. Er starb in Teddington am 4. Januar 1761. Er ist namentlich als Pflanzenphysiologe berühmt und einer der Begründer der experimentellen Physiologie überhaupt. In seinem Werke: „Statical Essays" (London 1727, 3. Aufl. 1738) behandelt der erste Band „Vegetable Statistiks" unter Anführung vieler neuer Versuche die Transpiration der Pflanzen, das Wachstum, den Wurzeldruck usw. Sehr bemerkenswert war sein Hinweis, daß „die Blätter einen Teil ihrer Nahrung der Luft" entnehmen müßten, und seine Erörterungen darüber, welcher Anteil Luft in tierischen, pflanzlichen und mineralischen Substanzen verarbeitet erscheine. Der zweite Teil (1733) „Haemostaticks" bringt Versuche über den Blutdruck usw. Seine Untersuchungen über „verdorbene" Luft führten ihn übrigens zur Erfindung eines Ventilators, der in Krankenhäusern usw. eingeführt wurde.

W. Ruhland.

Hall
James.

Geboren am 12. September 1811 zu Hingham in Massachusetts; gestorben am 7. August 1898 zu Albany. Von 1831 bis 1836 studierte er am polytechnischen Institut zu Troy (New York), wo er selbst danach als Lehrer der Chemie und Naturwissenschaften, später auch der Geologie tätig war. 1837 erhielt er die Leitung der 4. Sektion der geologischen Aufnahmen im Staate New York und späterhin bis zu seinem Tode die der ganzen Geological Survey of the St. of N. Y. 1858 erhielt er von der Londoner geologischen Gesellschaft die Wollaston-Medaille. Seit 1866 war er auch Direktor des naturhistorischen

Museums zu Albany. 1897 nahm er noch am Geologenkongreß in St. Petersburg und an der Exkursion in das Uralgebirge teil.

Durch Veröffentlichung der Jahresberichte der geologischen Landesaufnahmen von New York (1838 bis 1843), von Iowa (1858 bis 1859) und Wisconsin (1862), worin er besonderen Wert auf die sorgfältige Beschreibung der paläozoischen Versteinerungen dieser Staaten legte, hat er eine paläontologische Grundlage für das gesamte Paläozoikum des westlichen Kontinents geschaffen. Außer seinen Experimenten über die Erstarrung der Eruptivgesteine verdient die von ihm zur Erklärung der Gebirgsbildung (1859) aufgestellte „Gravitationstheorie" Erwähnung, wonach durch die allmähliche Anhäufung von Sedimenten in Senkungsgebieten der Erdkruste Faltungen und Risse, also Kettengebirge, entstehen müßten.

Literatur. ***C. Hovey,*** *Life and Work of James Hall. Amer. Geol.* **23,** *137 (1899). — Encyclopaedia Britannica. —* ***K. v. Zittel,*** *Geschichte der Geologie und Paläontologie.*

K. Spangenberg.

Haller

Albrecht von.

1708 bis 1777, der berühmte Begründer der neuzeitlichen Gesamtphysiologie. Er stammte aus einer vornehmen Berner Familie, zeigte schon als Kind seine große Begabung, studierte in Tübingen und als Schüler von Boerhave in Leiden, machte wissenschaftliche Reisen und ließ sich in Bern nieder, wo er anatomische Privatkurse erteilte, bis er 1736 auf Werlhofs Veranlassung an die neubegründete Universität Göttingen berufen wurde, wo er in zwanzigjähriger universeller Tätigkeit nicht allein die junge Fakultät zu ganz ungewöhnlichem Aufschwung brachte, sondern auch den Grundstein zu einer Reformation der Physiologie (und Pathologie) legte mit seiner berühmten Abhandlung Sermones de corporis humani sentientibus et irritabilibus, die er in den von ihm begründeten Commentarii societatis regiae Gottingensis II 1753 veröffentlichte. Diese Abhandlung gab den Anstoß zu einer Reihe von Systemen, die die Aerzte bis zum ersten Drittel des 19. Jahrh. beschäftigten und durch den Vitalismus schließlich zur Begründung der allgemeinen Anatomie durch Pinel, Bichat u. a. führten. In seinem Riesenwerk von 8 Quartbänden Elementa physiologiae corporis humani (1757 bis 1766) lieferte Haller eine literarhistorisch-kritische Zusammenstellung der damals bekannten gesamten Biologie, nachdem er bereits 1747 mit einem kurzen Abriß unter dem Titel Primae lineae physiologiae hervorgetreten war. Bezüglich der übrigen immensen literarischen und praktischen Leistungen Hallers als Botaniker, Bibliograph, belletristischer Schriftsteller usw. sei auf die bekannte historischen Quellen verwiesen. Haller verließ Göttingen nach zwanzigjähriger akademischer Tätigkeit, in der er seinen Geist dem ganzen Zeitalter aufzuprägen verstanden hatte, und siedelte nach seiner Vaterstadt über, wo er hauptsächlich sich literarisch bschäftigte und an einen schweren Magenleiden starb.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Halley

Edmund.

Geboren am 29. Oktober 1656 in Haggerston bei London, gestorben am 14. Januar 1742 in Greenwich. Er war der Sohn eines wohlhabenden Seifensieders, studierte in Oxford; 1676 unternahm er eine Reise nach St. Helena, um die Sterne des südlichen Himmels zu beobachten. 1678 wurde er Mitglied der Royal Society, 1703 Professor der Geometrie in Oxford, 1720 Direktor der Sternwarte in Greenwich. In den Jahren 1698 bis 1700 machte er Reisen nach Amerika und Afrika, um magnetische Messungen zu unternehmen und gab 1700 die erste Karte der magnetischen Isogonen heraus. In einer 1705 veröffentlichten Abhandlung berechnete er die Bahnelemente der Kometen; er nahm an, daß die Kometerscheinungen von 1531, 1607 und 1682 von ein und demselben Kometen herrührten und berechnete dessen Wiederkehr; dieser wird der Halleysche Komet genannt.

E. Drude.

Halogene und Halogenverbindungen.

Als „Halogene" d. h. „Salzbildner" (ἅλς = Salz) bezeichnet man die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod (vgl. den Artikel „Fluorgruppe").

Die salzartigen anorganischen Verbindungen dieser Elemente mit Metallen und metallähnlichen Radikalen, sowie die Halogenverbindungen der Nichtmetalle werden in den die betreffenden Elemente oder Gruppen behandelnden Abschnitten, die Halogenwasserstoff- und Halogensauerstoffsäuren im Artikel „Fluorgruppe" besprochen.

Die Halogensubstitutionsverbindungen der organischen Stoffe sind in den die Muttersubstanzen beschreibenden Kapiteln, also z. B. in den Artikeln „Aliphatische Kohlenwasserstoffe", „(Organische) Säuren", „Benzolgruppe" u. a. nachzusehen.

Die organischen Derivate der Halogensauerstoffsäuren findet man im Artikel

„Ester", die „Säurechloride" im Artikel „Säuren". Vgl. auch den Artikel „Chemische Typen".

Hamilton

Sir William Rowan.

Geboren am 4. August 1805 in Dublin, gestorben am 2. September 1865 in Dunsink bei Dublin. Er studierte seit 1824 in Dublin, wurde 1827 Professor der Astronomie in Dublin, 1837 Präsident der Royal Irish Academy. 1832 entdeckte er auf theoretischem Wege die konische Refraktion des Lichts, 1834 fand er das nach ihm benannte Prinzip der Kräftefunktion.

Literatur. ***Graves,*** *Life of Sir William Rowan Hamilton. Dublin 1882—1889.*

E. Drude.

Hammada.

Eine steinige Wüstenform, Kieswüste Nordafrikas. Vgl. den Artikel „Geologische Wirkungen der Atmosphäre".

Hankel

Wilhelm Gottlieb.

Geboren am 17. Mai 1814 in Ermsleben, Regierungsbezirk Merseburg, gestorben am 17. Februar 1899 in Leipzig. Er studierte in Halle Naturwissenschaften, wurde dort 1836 Lehrer der Naturwissenschaften an den Frankeschen Stiftungen, 1840 Privatdozent für Physik und Chemie an der dortigen Universität, 1847 außerordentlicher und 1849 ordentlicher Professor der Physik in Leipzig, 1887 legte er die Direktion des physikalischen Instituts nieder. Er lieferte zahlreiche Untersuchungen über Pyroelektrizität, ferner über das elektrische Verhalten der Flammen. Er gab die erste Idee eines Hitzdrahtstrommessers und konstruierte ein sehr empfindliches Goldblättchenelektrometer.

Literatur. *Nekrologe von* ***C. Neumann*** *und* ***P. Drude,*** *Leipz. Ges. d. Wissensch., Ber. 51. —* ***C. Voit,*** *München, Akad. S.-B. 30.*

E. Drude.

Hanstein

Johannes Ludwig Emil Robert.

Geboren am 15. Mai 1822 in Potsdam bei Berlin. Er studierte von 1844 bis 1848 in Berlin hauptsächlich Naturwissenschaft. Er war darauf einige Jahre als Lehrer in Berlin tätig und habilitierte sich 1855 als Privatdozent der Botanik an der dortigen Universität, 1861 wurde er Kustos am königlichen Herbar daselbst und 1865 als Nachfolger Schachts Professor und Direktor des Botanischen Gartens in Bonn, wo er am 27. August 1880 starb. Seine Bedeutung liegt in morphologischen und entwickelungsgeschichtlichen Arbeiten, so über den Bau und die Entwickelung der Baumrinde (1853), über den Zusammenhang der Blattstellung mit dem dikotylen Holzringe (1858), über „Die Milchsaftgefäße und die verwandten Organe der Rinde" (1864), besonders aber über den Vegetationspunkt (1868) und die Arbeit „Ueber die Entwickelung des Keimes bei Mono- und Dikotylen" (1870). In seinen allgemeinen Vorstellungen erscheint er von A. Brauns Naturphilosophie und vitalistisch beeinflußt.

Literatur. ***H. Vöchting*** *in Botan. Zeitung, Bd. 39, Jahrg. 1881, S. 233—242.*

W. Ruhland.

Harn.

1. Einleitung. 2. Die Ausscheidung des Harns: a) Anatomie der Harnorgane. b) Mechanik der Absonderung des Harns. c) Die Entleerung des Harns. 3. Die Zusammensetzung des Harns bei den verschiedenen Tierarten. 4. Die quantitative Zusammensetzung des normalen Menschenharns. 5. Die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften des Harns. 6. Uebersicht über die im Harn vorkommenden chemischen Substanzen. 7. Die anorganischen Bestandteile des Harns: a) Basen. α) Kalium und Natrium. β) Ammoniak. γ) Calcium und Magnesium. δ) Eisen. b) Säuren. α) Chloride. β) Sulfate. γ) Phosphate. δ) Selten vorkommende Säuren. c) Gase. 8. Organische Bestandteile: a) Harnstoff. b) Gesamtstickstoff. c) Carbaminsäure. d) Purinkörper. α) Harnsäure. β) Purinbasen. e) Allantoin. f) Kreatin und Kreatinin. g) Hippursäure. h) Phenacetursäure. i) Gepaarte Säuren. α) Aetherschwefelsäuren. αα) Phenol- und p-Kresolschwefelsäure. ββ) Brenzkatechin- und Hydrochinonschwefelsäure. γγ) Indoxylschwefelsäure. δδ) Skatoxylschwefelsäure. β) Gepaarte Glukuronsäuren. k) Aromatische Oxysäuren. l) Aminosäuren und Amine. m) Schwefelhaltige Verbindungen. n) S- und N-haltige Verbindungen unbekannter Konstitution. o) Harnfarbstoffe. α) Urochrom. β) Urobilin. γ) Uroerythrin. δ) Urorosein. ε) Hämatoporphyrin. p) Organische Säuren. α) Oxalsäure. β) Bernsteinsäure. γ) Milschäure. δ) Flüchtige Fettsäuren. q) Acetonkörper. r) Eiweiß, Fett und Kohlehydrate. s) Fermente. 9. Harnsedimente und Harnkonkremente. 10. Pathologische Harnbestandteile: a) Eiweiß. b) Blut und Blutfarbstoffe. c) Galle und Gallenbestandteile. d) Kohlehydrate.

1. Einleitung. Von den Endprodukten des tierischen Stoffwechsels gelangt der größte Teil des Kohlenstoffs in Form von

Kohlensäure durch die Lungen, ein Teil des Wassers durch Verdunstung durch die Haut zur Ausscheidung. Der übrige Teil des Kohlenstoffs, ein großer Teil des aufgenommenen Wassers, die Salze, die stickstoffhaltigen Endprodukte des Stoffwechsels, Gifte und Medikamente werden durch die Nieren aus dem Körper entfernt. Das Sekretionsprodukt der Nieren, der Harn, enthält also in wässeriger Lösung den größten Teil der Endprodukte des Stoffwechsels, so weit dieselben nicht durch die Lungen, die Haut und den Darm eliminiert werden.

2. Die Ausscheidung des Harns. 2a) Anatomie der Harnorgane. Die Harnorgane der Menschen und der höheren Säugetiere bestehen aus den beiden Nieren, den eigentlichen Absonderungsorganen. An diese schließen sich die Ureteren an, welche die Fortleitung des gebildeten Harns in ein Sammelorgan, die Harnblase, übernehmen. Aus der Harnblase wird der Harn durch die Harnröhre nach Außen befördert.

Die Nieren sind bohnenförmige Organe, welche zu beiden Seiten der Wirbelsäule gelegen sind, und zwar die rechte gewöhnlich tiefer als die linke. Die Oberfläche der Niere ist glatt und von dunkelbraunroter Farbe. Am inneren konkaven Rand befindet sich ein Einschnitt, Hilus, für den Ein- und Austritt der Nierengefäße. Auf dem Längsdurchschnitt der Niere und des zugehörigen Ureteranfangs (Fig. 1) sieht man, daß der

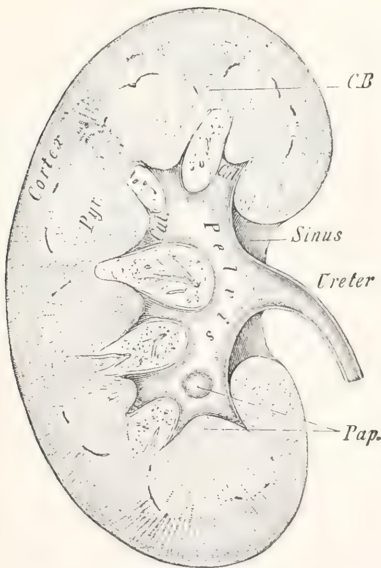


Fig. 1. Niere im frontalen Längsdurchschnitt. $^2/_3$.

Ureter sich nach der Niere hin zu einem Hohlraum, dem Nierenbecken, erweitert. Das Nierenbecken setzt sich in eine Reihe von Nierenkelchen fort, in welche pyramidenförmige Gebilde, Malpighische Pyramiden, hineinragen, deren Spitzen von den Nierenkelchen umgriffen werden. Diese Pyramiden besitzen kleine Oeffnungen, aus denen der Harn ausgeschieden wird. Diese Teile, Marksubstanz, werden von der Rindensubstanz umgeben, die zwischen die Pyramiden Fortsätze entsendet.

Ihrem mikroskopischen Bau nach gehört die Niere zu den zusammengesetzten tubulösen Drüsen. Sie besteht aus einer Reihe von Röhrchen, den Harnkanälchen, die in der Rindensubstanz gewunden und in der Marksubstanz gestreckt verlaufen (Fig. 2). Jedes Harnkanälchen beginnt in der Rinde mit einer kugeligen Auftreibung, dem Malpighischen Körperchen, welches sich in das gewundene Kanälchen, Tubulus contortus, fortsetzt. Dieses geht in einen gestreckten, im Mark liegenden Teil, Tubulus rectus, über, der anfangs nach dem Nierenbecken hin verläuft, dann aber umbiegt und die Henlesche Schleife bildet. Der aufsteigende Teil dieser Schleife geht in ein gewundenes Schaltstück über, das wieder nach dem Nierenbecken umbiegt und in Sammelröhrchen endigt. Die Sammelröhrchen vereinigen sich und münden in den Spitzen der Nierenpapillen in das Nierenbecken.

Die Malpighischen Körperchen bestehen aus einem Gefäßknäuel, dem Glomerulus, der in das sackförmig erweiterte, blinde Anfangsstück des Harnkanälchens, die Kapsel, so eingestülpt ist, daß er von der Kapsel fast vollständig umfaßt wird. Das dem Gefäßknäuel anliegende innere Blatt des Glomerulus besteht aus einer vielkernigen Protoplasmaschicht, das äußere Blatt aus glatten, polygonalen Zellen; das äußere Blatt setzt sich in das gewundene Harnkanälchen fort. Das gewundene Harnkanälchen besitzt Zellen mit körnigem Protoplasma, das radiär zum Drüsenlumen gestreift ist: die Henlesche Schleife, das Schaltstück, die Sammelröhrchen haben niedrige, dachziegelförmig nebeneinanderliegende, polygonal abgeplattete Zellen.

Was die Blutversorgung der Niere betrifft, so ist dieselbe entsprechend ihrer Funktion sehr reichlich. Die Zweige der Arteria renalis gehen vom Hilus bis zur Grenze zwischen Rinde und Mark ohne Anastomosen; dann lösen sie sich in die Arteriae interlobulares auf, welche die Vasa afferentia an die Glomeruli abgeben. Diese bilden dort die Gefäßknäuel und verlassen als Vasa efferentia (noch arteriell), die enger sind als die Vasa afferentia, die Malpighischen Körper. Diese lösen sich jetzt in Kapillaren auf und gehen in die Venae interlobulares über. Ein Teil des arteriellen

Blutes geht als Arteriolae rectae direkt an die Grenze der Markschicht und löst sich in pinselförmige Kapillaren auf, welche die Harnkanälchen umziehen. Aus diesen Kapillaren bilden sich die Anfänge der Venen, aus denen durch Vereinigung allmählich die Venulae rectae zusammenfließen, die dann in den unteren Teil der Venae interlobulares einmünden.

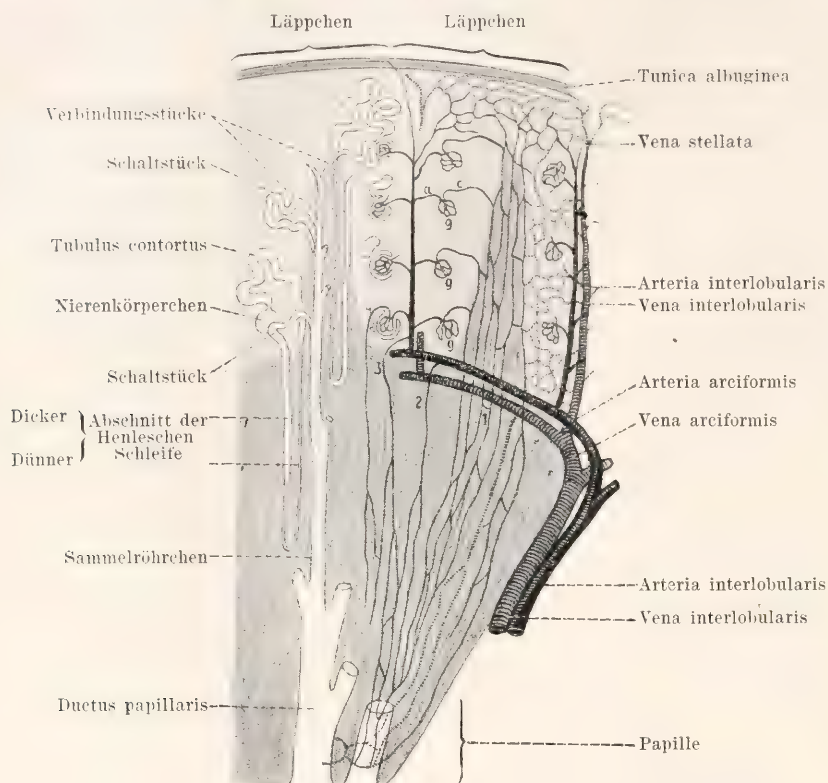


Fig. 2. Schema des Verlaufs der Harnkanälchen und der Nierengefäße. Nach Stöhr.

2b) Mechanik der Absonderung des Harns. Eine Theorie über die Mechanik der Harnabsonderung hat die Tatsache zu berücksichtigen, daß die Niere nicht die Stoffe, die sie absondert, auch bildet, sondern daß diese in anderen Organen bereitet und durch das Blut der Niere zugeführt werden, oder aber zum Teil schon fertig aus der Nahrung stammend, in den Nieren zur Ausscheidung gelangen. Mit alleiniger Ausnahme der Hippursäure werden z. B. die wichtigsten stickstoffhaltigen Bestandteile des Harns wie Harnstoff, Harnsäure, Purinderivate, Phenolabkömmlinge nicht in der Niere, sondern zum größten Teil in der Leber aus einfachen Verbindungen aufgebaut oder gepaart. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung des Harns sich in vieler Hinsicht von der Zusammensetzung des Blutplasmas, aus dem er durch die Tätigkeit der Niere abgesondert wird, unterscheidet. Er enthält einerseits eine ganze Reihe von Stoffen (wie Harnstoff, 40 bis 50mal so konzentriert), Kochsalz (2mal so konzentriert), Harnsäure in viel stärkerer Konzentration als das Blut und andererseits ist eine Reihe von Stoffen, die im Blut vorkommen, wie Eiweiß und Traubenzucker, in ihm normalerweise gar nicht oder nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Um dieses eigentümliche Verhalten zu erklären, sind verschiedene Theorien aufgestellt, von denen aber keine in völlig eindeutiger und befriedigender Weise die Sekretion des Harns in der Niere aufklärt. Man hat versucht die Harnabsonderung auf rein physikalisch-chemische Kräfte wie Filtration und Osmose zurückzuführen, aber eine Reihe von Erscheinungen lassen sich durch diese Annahme nicht deuten. Man sah sich deshalb gezwungen, ebenso wie bei der Sekretion der Verdauungsdrüsen, eine aktive Tätigkeit der Zellen anzunehmen, ohne dabei aber einen näheren Aufschluß über die Art und Weise dieser Zelltätigkeit gewinnen zu können. Die Theorie, die die Absonderung des Harns auf rein physikalisch-chemische Kräfte

zurückzuführen sucht, ist von Ludwig 1844 aufgestellt worden. Nach ihm wird in den Glomerulis der Harn mit allen seinen Bestandteilen in starker Verdünnung durch Filtration unter der Einwirkung des Blutdrucks ausgeschieden und in den Harnkanälchen findet dann eine Rückresorption von Wasser statt und der Harn wird dadurch eingedickt. Eine zweite Theorie, 1842 von Bowman aufgestellt und später von Heidenhain näher begründet, nimmt an, daß in den Glomerulis nur das Wasser ausgeschieden wird, die spezifischen Harnbestandteile dagegen in den Epithelzellen der gewundenen Harnkanälchen durch aktive Zelltätigkeit sezerniert werden.

Ausführliche Auseinandersetzungen über die Theorien der Harnabsonderung finden sich bei Metzner „Die Absonderung und Herausbeförderung des Harns" in Nagels Handbuch der Physiologie Bd. II, S. 205 und bei Magnus „Die Tätigkeit der Nieren" in Oppenheimers Handbuch der Biochemie Bd. III, Teil 1, S. 477.

Wir wollen hier nur in Kürze die einzelnen Tatsachen, die für die Richtigkeit der einen oder der anderen Theorie gefunden sind, besprechen. Die Abhängigkeit der Harnsekretion vom Blutdruck erschloß man aus folgenden Versuchen. Verminderte man den Blutdruck auf 40 bis 50 mm Quecksilber, so hörte die Harnausscheidung auf. Diese Verminderung des Blutes erreichte man durch Aderlaß oder durch Reizung des Vagus oder durch Durchschneidung des Rückenmarks in der Halsgegend. Steigerte man den Blutdruck durch Verschließen großer Arterienstämme oder durch Reizung vasomotorischer Nerven, so nahm die Harnsekretion zu. Ferner hatte man beobachtet, daß durch Reizung gewisser Nierennerven, die vom Splanchnicus major ausgehen, eine Vermehrung der Harnmenge eintrat, oder nach deren Durchschneidung eine Verminderung. Aber direkte Sekretionsnerven für die Nieren gibt es nicht. Denn diese Tatsachen lassen sich alle als Folge von vasomotorischen Einflüssen deuten. Auch dauert die Harnsekretion, wenn auch in verminderter Menge fort, wenn sämtliche zur Niere gehenden Nerven durchschnitten werden. Dagegen spricht auch die Möglichkeit, die Niere eines Tieres in ein anderes einzupflanzen (Correl und Gurthrie) und dort funktionsfähig zu erhalten. Außerdem nimmt die Nierensekretion zu, je größer der Gehalt des Blutes an harnfähigen Substanzen, Wasser, Kochsalz, Harnstoff ist. Spritzt man solche Stoffe ins Blut ein, so vermehrt sich die Harnmenge (Diurese) in dem zuweilen die Durchblutung der Niere zunimmt. Dieselbe kann aber auch vollständig fehlen und trotzdem Diurese eintreten. Eine Steigerung des Blutdrucks tritt nicht auf. Besonders die sogenannte Salzdiurese ist in dieser Hinsicht genauer erforscht worden.

Daß es sich aber nicht allein um einen Filtrationsprozeß handeln kann, geht schon daraus hervor, daß die Niere nur mit Auswahl im Blute gelöste Stoffe ausscheidet, z. B. Harnstoff in jeder Menge, Zucker und Eiweiß normaler Weise nicht oder nur in Spuren; außerdem sind gewisse Gifte imstande, die Tätigkeit der Epithelzellen zu steigern, z. B. Codein und Alkohol, und andere, wie Atropin, ihre Tätigkeit herabzusetzen. Deshalb ist man heute der Ansicht, daß die Ausscheidung des Harns durch aktive Zelltätigkeit bewirkt wird. Diese Ansicht wird durch eine Reihe von Ueberlegungen und Versuchen gestützt. Wenn die Ausscheidung des Harns ein einfacher Filtrationsvorgang wäre, so dürfte man nur ein Filtrat, also einen Harn erwarten, dessen osmotischer Druck gleich oder kleiner als der des Blutes ist. In Wirklichkeit ist aber der osmotische Druck des normalen Harns (24 Atmosphären), gemessen durch die Gefrierpunktserniedrigung, viel größer als der des Blutes (7 Atmosphären). Bei sehr konzentrierten Harnen kann er bis auf 40 Atmosphären steigen; bei reichlichem Wassertrinken kann er bis auf 2 Atmosphären sinken, ohne daß die Konzentration des Blutserums sich hierbei wesentlich ändert. Daraus geht also hervor, daß die Niere osmotische Arbeit leistet und zwar sowohl bei wasserreichem Harn, wo die osmotische Druckdifferenz um 4,8 Atmosphären größer ist als der arterielle Blutdruck, als auch bei konzentriertem, wo die Arbeit noch größer ist, weil die Zellen dem arteriellen Blutdruck entgegenarbeiten müssen. Auch die Sekretion eines Harns, dessen osmotischer Druck gleich dem des arteriellen Blutes ist, erfordert osmotische Arbeit, weil die einzelnen Bestandteile des Harns in anderer Konzentration darin enthalten sind wie im Blute.

Versuche von Brodie und Barcroft über den Gasgehalt des venösen und arteriellen Blutes bei der arbeitenden und nicht arbeitenden Niere unter gleichzeitiger Bestimmung der Blutmenge, die in einer gewissen Zeit durch die Niere fließt, haben ferner ergeben, daß die Werte des Sauerstoffverbrauchs und der Kohlensäureproduktion der stark arbeitenden Niere um das zwei- bis dreifache höher sind als die entsprechenden Werte der nicht arbeitenden Niere. Ebenso kann die Temperatur des Harns um $0{,}4^{0}$ höher sein als die des Blutes.

Was nun die Funktion der einzelnen Bestandteile des sezernierenden Apparates der Nieren betrifft, so nimmt man heute wohl allgemein an, daß die Ausscheidung des Wassers in den Glomerulis erfolgt. Diese

Ansicht ist schon von Bowman und Ludwig ausgesprochen worden mit der Begründung, daß die reichliche Kapillarentwickelung im Glomerulus und die Stauung des Blutes durch Enge des Vas efferens den Wasseraustritt begünstige.

Nußbaum, Dreser u. a. haben an Fröschen die Nierenarterie, die ausschließlich die Malpighischen Körperchen versorgt, während die Nierenpfortader die gewundenen Harnkanälchen mit Kapillaren umspinnt, unterbunden und beobachteten ein Versiegen der Wasserausscheidung, während eingespritzte Farbstoffe, wie indigschwefelsaures Natrium in den gewundenen Kanälchen ausgeschieden werden. Nach Aetzung eines Teiles der Rinde mit Höllenstein bei Kaninchen (Heidenhain) und dadurch Zerstörung der zugehörigen Glomeruli bleibt der in das Blut injizierte Farbstoff in den von diesen abwärts gelegenen Tubuli contorti liegen, während in den Tubuli contorti, deren Glomeruli erhalten sind, der Farbstoff herausgespült wird. Erstere erscheinen ganz dunkelblau, letztere hellblau oder schon farblos. Ein Teil der Pyramiden, der die Tubuli recti enthält, bleibt unterhalb der abgeätzten Stelle ganz farblos. Nach hoher Rückenmarksdurchschneidung sinkt der Blutdruck infolge Durchschneidung der Vasokonstriktoren und die Sekretion von Harn hört auf. Der eingespritzte Farbstoff bleibt dann in den Epithelzellen der gewundenen Harnkanälchen liegen und die Glomeruli erscheinen frei von Farbstoff. Ferner beobachtet man bei Nierenerkrankungen, die man bei Tieren durch Kantharidinvergiftung hervorruft, die Absonderung eines spärlichen und sehr konzentrierten Harns und die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß durch das Kantharidin hauptsächlich die Glomeruli verändert werden.

Aus allen diesen Versuchen geht also hervor, daß die Glomeruli der Hauptausscheidungsort für das Wasser sind. Damit ist natürlich nicht bewiesen, daß nicht auch in den Harnkanälchen Wasser zur Ausscheidung gelangt, oder daß in den Glomerulis außer dem Wasser nicht auch feste Bestandteile ausgeschieden werden.

Der Hauptausscheidungsort der festen Bestandteile sind die Epithelzellen der gewundenen Harnkanälchen. Das wird zunächst für gewisse Farbstoffe durch Versuche von Heidenhain bewiesen. Er spritzte Tieren indigschwefelsaures Natrium ein, einen Farbstoff, der sich mikroskopisch leicht in den Zellen fixieren läßt, und fand, daß die Glomeruli und Tubuli recti farblos waren, dagegen die Epithelzellen der Tubuli contorti gefärbt. In einzelnen Zellen konnte er sogar das Auftreten von blauen Kristallen nachweisen. Wurde auf irgendeine Weise die Funktion der Glomeruli, und damit die Wassersekretion ausgeschaltet, so blieb der Farbstoff im Lumen der Harnkanälchen liegen und wurde nicht abgeführt. Wurde beim Frosch die Nierenpfortader unterbunden, und damit die Blutversorgung der Tubuli contorti ausgeschaltet, so wurde der Farbstoff nicht ausgeschieden, während die Sekretion von Wasser durch die Glomeruli, die ja von der Nierenarterie versorgt werden, fortdauert. Diese Versuche sind dann für andere Farbstoffe, für Harnsäure, für Eisen und Kalk in demselben Sinne entschieden. Ebenso findet man Harnsäureinfarkte nur in den Epithelzellen der Tubuli contorti. Daß auch die Ausscheidung der übrigen festen Bestandteile wie Harnstoff, Chloride usw. durch die Zellen der Tubuli contorti erfolgt, ist bis jetzt nicht bewiesen, aber als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Fassen wir zum Schlusse nochmals die Ergebnisse aller Versuche zusammen, so kommen wir zu folgender Vorstellung über die Mechanik der Harnabsonderung: 1. Die Sekretion des Harns erfolgt durch aktive Zelltätigkeit. 2. Die Ausscheidung des Wassers erfolgt in den Glomerulis. 3. Die Ausscheidung der festen Bestandteile geschieht in den Epithelzellen der Tubuli contorti.

2c) Die Entleerung des Harns. Aus den Sammelröhrchen wird der Harn durch nachrückendes Sekret infolge des Sekretionsdrucks in das Nierenbecken entleert und gelangt von dort durch die Ureteren in die Harnblase. Die Fortbewegung des Harns durch die Ureteren erfolgt durch peristaltische Bewegungen der Muskelschichten derselben. Diese Bewegungen erfolgen reflektorisch durch den eintretenden Harn und zwar mit einer Schnelligkeit von 20 bis 30 mm in der Sekunde und immer nach abwärts. Die Schnelligkeit der Bewegung ist abhängig von der Spannung des Ureters durch den Harn. Eine Rückstauung des Harns aus der Blase in die Ureteren ist nicht möglich, weil durch den Druck in der Blase die Ureteren, die die Wand der Harnblase schräg durchsetzen, verschlossen werden.

Der Harn sammelt sich in der Blase an und bleibt dort längere Zeit. Unter normalen Verhältnissen ist das Epithel der Blase undurchgängig für die im Harn gelösten Stoffe, eine Resorption von Harn findet also nicht statt. Nur wenn das Epithel verletzt ist, können Gifte, Medikamente usw. resorbiert werden. Normalerweise wird nach den Versuchen von Völtz, Baudrexel und Dietrich (Pflügers Archiv Bd. 145, S. 209, 1912) Alkohol von der Blase resorbiert. In 1 Stunde werden ca. 25 bis 35%, in 2 Stunden ca. 50%, in längerer Zeit bis 6 Stunden ca. 95% durch die Blase resor-

biert. Auch von per os eingegebenem Alkohol wird etwa die 2 bis 3fache Menge des Alkohols, welche wirklich sezerniert wird, resorbiert.

Der Verschluß der Harnblase gegen die Harnröhre ist bedingt durch den Tonus des aus glatten Muskelfasern bestehenden Sphincter vesicae trigonalis. Unterstützt wird dessen Wirkung durch quergestreifte Muskulatur (Sphincter vesicae externus), die beim Manne besonders stark entwickelt ist. Die übrige Blasenmuskulatur (Detrusor vesicae) besteht aus quergestreifter Muskulatur, die aus drei verschiedenen Schichten besteht.

Die Innervation der Blase erfolgt einerseits durch ein autonomes Gangliennetz, andererseits durch Nerven, die teils aus dem Lumbal-, teils aus dem Sakralmark stammen. Der Lumbalteil kommt aus der 2. bis 5. Lumbalwurzel. Die Nerven verlaufen durch den Grenzstrang des Sympathicus, die Nervi mesenterici, den Plexus mesentericus, die Nervi hypogastrici und den Plexus hypogastricus zur Blase. Die aus dem Sakralteil stammenden Nerven verlaufen in den Nervi pelvici durch den Plexus hypogastricus ohne Einschaltung von Ganglienhaufen direkt zur Blase. Die Zentren für diese Nerven liegen im Rückenmark, im Sakral- und Lendenmarkteil, und zu ihnen laufen Bahnen vom Großhirn. Reizung der Nervi pelvici bewirkt starke Kontraktion der gleichseitigen Blasenmuskulatur; Reizung der Nervi hypogastrici schwache Kontraktion oder sogar Hemmung und Erweiterung der Blase.

Die Entleerung der Blase kommt nun auf folgende Weise zustande. Unter gewöhnlichen Verhältnissen verschließt der Tonus der Sphincteren die Blase gegen die Harnröhre. Sammelt sich nun Harn in der Blase an, ohne daß gleichzeitig eine stärkere Spannung der Blasenwand und höherer Druck in der Blase entsteht, so ist dieser Tonus genügend, um ein Ausfließen zu verhindern. Wird die Spannung der Blasenwand und der Druck in der Blase größer, so kommt es durch Reizung der sensiblen Blasennerven zu einer Reflexwirkung in den Zentren, der Sphinctertonus läßt nach und der Harn fließt ab. Während beim Kinde auf diese Weise reflektorisch bei einer gewissen Füllung die Harnentleerung erfolgt, so ist es beim Erwachsenen durch Erziehung möglich, die Zentra im Rückenmark dem Einfluß des Großhirns zu unterstellen und willkürlich die Harnentleerung zu verhindern. Wenn durch die Anfüllung der Blase die sensiblen Nerven gereizt werden, so tritt dies im Bewußtsein als Gefühl des Harndrangs auf und der Reflex, der die Harnentleerung zur Folge hat, kann unterdrückt werden. Der Harndrang kann bei verschiedenster Füllung der Blase auftreten und ist bei den einzelnen Individuen und zu verschiedenen Zeiten verschieden. Schließlich hört aber die Fähigkeit, den Reflex zu unterdrücken, auf und es erfolgt die Harnentleerung durch willkürliche Erschlaffung des äußeren Sphincters und Hemmung des Sphincterentonus, auf welche dann reflektorisch eine Kontraktion des Detrusor vesicae erfolgt.

3. Die Zusammensetzung des Harns bei den verschiedenen Tierarten. Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung des Harns der niederen Tiere oder des Exkrets, welches dem Harn des Menschen oder der höheren Säugetiere entspricht, sind sehr gering und weisen große Lücken auf. Im Jahre 1903 stellte v. Fürth (Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, Jena 1903, S. 258 bis 303) die damaligen Kenntnisse über die Zusammensetzung des Harns der niederen Tiere nach kritischer Sichtung der Literatur zusammen und kommt dabei bezüglich der wirbellosen Tiere zu folgenden Ergebnissen.

Ueber den Chemismus der Exkretion bei den niedersten Tierformen ist nach seiner Ansicht nichts Sicheres bekannt. Die Angaben über das Vorkommen von Harnsäure bei Protozoen, von Guanin bei Coelenteraten und Würmern ist nicht sicher gestellt. Bei den Echinodermen, bei einzelnen Molluskenarten, Gastropoden und Cephalopoden ist das Vorkommen von Harnsäure nachgewiesen. „Es ist eine biologisch interessante Wahrnehmung, daß der Eiweißabbau im Organismus relativ niedrig stehender Tiere schließlich zu demselben Endprodukte zu führen scheint wie der Stoffwechsel eines Wirbeltieres.“ Bei den Gastropoden hat man bisweilen Guanin gefunden und bei den Cephalopoden Hypoxanthin. Unter den Arthropoden scheiden die Insekten und Myriapoden regelmäßig Harnsäure aus, während bei den Crustaceen an deren Stelle die Carcinursäure tritt. Bei den Arachnoiden überwiegt bald die Harnsäure, bald das Guanin. Ueber die Verhältnisse bei Molluskoiden und Tunikaten ist nichts bekannt. Das Vorkommen von Harnstoff soll nach v. Fürth bei Wirbellosen in keinem Falle sicher erwiesen sein. Neuere Untersuchungen von Sanzo haben zwar Harnstoff bei Echinodermen, Mollusken und Crustaceen nicht als solchen identifiziert, aber einen Stoff bei denselben nachgewiesen, der sich bezüglich seiner Löslichkeit und seiner Reaktion wie Harnstoff verhält. Größere Ammoniakmengen sind im Harn von Oktopus, bei den Larven von Calliphora, beim Blutegeln gefunden, während der Regenwurm nur geringe Mengen Ammoniak ausscheidet.

Bei den niederen Wirbeltieren ist der Harn der Selachier näher untersucht worden. Der Schwefel ist ebenso wie bei Säugetieren in verschiedenen Formen vorhanden. Harn-

stoff und Ammoniaksalze kommen in größerer Menge vor, während Harnsäure und Kreatinin fehlen. Kürzlich ist von Denis (Journ. of biological chemist. t. 13, p. 225, 1912 bis 13) nach der Folinschen mikrochemischen Methode eine Untersuchung über die Verteilung des Stickstoffs beim Hundshai (Mustelus canis) und von Lophius piscatorius ausgeführt worden. Bei ersterem wurde durch eine besondere Operation der 24stündige Harn gesammelt.

Die Menge betrug 21,5 ccm im Mittel. Eiweiß und Zucker fehlten, Harnsäure und Kreatinin waren vorhanden. Der Harn von 10 hungernden Tieren wurde gesammelt, gemischt und analysiert. Das spezifische Gewicht war 1030. Im Liter waren vorhanden:

Gesamtstickstoff	4,2 g	
Harnstoffstickstoff	3,39 „	= 80,7% des Gesamt-N.
Ammoniakstickstoff	0,31 „	= 7,3% des Gesamt-N.
Chloride als NaCl	12,86 „	
Phosphate als P_2O_5	4,52 „	
Gesamtschwefel als SO_3	7,08 „	
Sulfate als SO_3	3,40 „	

Von Lophius piscatorius, einem Teleostier, wurden 158 ccm Harn aus der Blase eine Stunde nach dem Tode entleert. Spezifisches Gewicht 1013. Reaktion sauer. Harnsäure war nach keiner Methode nachweisbar; ebenso kein Kreatin und Kreatinin.

Zusammensetzung pro Liter:

Gesamt-N.	400 mg	
Harnstoff-N.	248 „	= 62% des Gesamt-N.
Ammoniak-N.	52 „	= 13% des Gesamt-N.

Der Harn der Knochenfische enthält z. B. beim Karpfen Harnstoff, aber keine Harnsäure; in anderen Fällen Harnsäure, aber keinen Harnstoff. Unter den Amphibien enthält der Froschharn Harnstoff, keine Harnsäure, aber Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Der Harn von Schlangen und ebenso von Sauriern enthält Harnsäure in größerer Menge. Im Harn einer mit Fleisch gefütterten Pythonschlange fand man ca. 46% Harnsäure. Die Resultate der Analysen von Schildkrötenharn widersprechen sich. Einmal wurde das Vorkommen von Harnstoff festgestellt, ein andermal fehlte er und es kamen Harnsäure und Hippursäure vor. Als Endprodukt des Einweißstickstoffwechsels findet sich im Vogelharn hauptsächlich Harnsäure, welche die Hauptmasse der Kügelchen ausmacht, aus denen wenigstens bei Hühnern der Harn besteht. Außerdem kommen Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Ammoniak, Milchsäure, Guanin, Aetherschwefelsäure usw. vor. Von anorganischen Bestandteilen wird in der Literatur nur das Vorhandensein von Kalk erwähnt. Von den niederen Säugetieren ist nur die Zusammensetzung des Harns des Tümmlerwals, des Harns von Echidna aculeata und der Exkremente der ägyptischen Fledermaus untersucht worden. Im ersteren konnten qualitativ Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin erkannt werden. Bei Echidna war die Reaktion des Harns bei Fleisch- und Eierfütterung neutral oder schwach alkalisch. Der Stickstoff des Harns bestand zu 7% aus Ammoniak und 81,4% aus Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin fehlten. Die Exkremente der ägyptischen Fledermaus enthielten 77,8% Harnstoff, 1,25% Harnsäure, 2,55% Kreatin, 13,45% Na_2HPO_4, 0,575% wasserunlöslichen Rückstand und 3,66% Wasser.

Was die Zusammensetzung der Harne der höheren Säugetiere und des Menschen betrifft, so zeigen diese keine prinzipiellen Unterschiede, wenn man die Ernährung in Betracht zieht, von der die Zusammensetzung des Harns im weitesten Umfange abhängig ist. Als Hauptendprodukt des Eiweißstoffwechsels wird bei allen höheren Säugetieren Harnstoff ausgeschieden. Der Harn der Pflanzenfresser und der der Fleischfresser unterscheiden sich zwar durch ihre Reaktion, durch den größeren oder geringeren Gehalt an aromatischen Substanzen infolge der verschiedenen Länge des Darmtraktus, in welchem die Fäulnisprozesse vor sich gehen, durch den Gehalt der Hippursäure, durch die verschiedene Verteilung der stickstoffhaltigen Substanzen. Wenn man aber beide Gruppen auf gleiche Ernährung setzt, oder beide hungern läßt, dann gleichen sich diese Unterschiede zum größten Teil aus. Bei den Säugetieren kann man nach Porcher (Ellenberger und Scheunert, Lehrbuch der vergleichenden Physiologie der Haussäugetiere, Berlin 1910, S. 197) drei große Gruppen unterscheiden: 1. Den Harn der Carnivoren. 2. Den Harn der Omnivoren. 3. Den Harn der Herbivoren.

Der Carnivorenharn (Hund und Katze) ist klar durchsichtig, dunkelbernsteinfarbig, riecht nach Fleischbrühe oder, wie Katzenharn, sehr unangenehm, reagiert deutlich sauer und ist reich an harnsauren Salzen.

Der Omnivorenharn (Mensch und Schwein) ist klar, blaßgelb bis bernsteingelb, weniger sauer, enthält Urate und wenig Hippursäure. Zwischen beiden Typen können je nach der Lebensweise Uebergänge vorkommen.

Der Herbivorenharn ist alkalisch, und man kann in bezug auf Klarheit und Konsistenz den Harn der Einhufer von dem der Wiederkäuer unterscheiden. Der erstere ist trübe, dicklich, fadenziehend; er sedimentiert normalerweise. Die Farbe ist gelblich, aber sie dunkelt beim Stehen sehr schnell

nach. Er enthält viel Hippursäure, aber wenig Urate. Der letztere ist klar und nicht fadenziehend, ist aber in seinem sonstigen Verhalten dem Einhuferharn ähnlich.

4. Die quantitative Zusammensetzung des normalen Menschenharns. Die quantitative Zusammensetzung des Menschenharns, der uns weiterhin in diesem Artikel beschäftigen soll, ist von der Ernährung und der Größe der Nahrungszufuhr abhängig. Die Menge der innerhalb 24 Stunden ausgeschiedenen festen Bestandteile ist aber bei gleichmäßiger Lebensweise auch bei wechselnder Harnmenge verhältnismäßig konstant. Ein erwachsener Mensch scheidet bei gemischter Kost innerhalb 24 Stunden ungefähr 60 g feste Bestandteile aus, und zwar ungefähr 25 g anorganische und 35 g organische. Von Mayer (in Neuberg „Der Harn" Berlin 1911 Bd. I, S. 4) sind die Durchschnittswerte für die wichtigsten Harnbestandteile im 24stündigen Harn (1500 ccm) in folgender Tabelle zusammengestellt.

Anorganische Bestandteile ca. 25 g:	
Chlornatrium ClNa	ca. 15 g
Phosphorsäure P_2O_5	„ 2,5 „
Schwefelsäure SO_4H_2	„ 2,5 „
Kali K_2O	„ 3,3 „
Ammoniak NH_3	„ 0,7 „
Kalk CaO	„ 0,3 „
Magnesia MgO	„ 0,5 „
Weitere anorganische Stoffe	„ 0,2 „
Organische Bestandteile ca. 35 g:	
Harnstoff	ca. 30 g
Harnsäure	„ 0,7 „
Kreatinin	„ 1,5 „
Hippursäure	„ 0,7 „
Uebrige organische Stoffe . .	„ 2,1 „

Genauere Zahlen über die Gesamtzusammensetzung des Harns sind von Folin angegeben worden, der 30 24stündige Harnmengen von 6 Personen untersuchte, die folgende Nahrung erhielten:

500 ccm Vollmilch,
300 ccm Sahne mit 18 bis 22% Fettgehalt,
450 g Eier,
200 g Horlicks Malzmilch,
20 g Zucker,
6 g Kochsalz,
Wasser Ad 2000 ccm,
900 ccm Trinkwasser.

Die Nahrung enthielt 119 g Eiweiß mit ungefähr 19 g Stickstoff, 148 g Fett, 225 g Kohlehydrate, ca. 6 g Chlor, ca. 3,7 g SO_3, ca. 5,9 g P_2O_5.

Die mittlere Zusammensetzung des Harns, und die Maximal- und Minimalwerte sind in der Tabelle S. 182 und 183 zusammengestellt.

5. Die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften des Harns. Der Harn des Menschen ist eine klare, mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit, deren Farbenton von strohgelb bis dunkelrot gehen kann. Die Intensität der Färbung ist abhängig von der Konzentration des Harns. Sehr verdünnte Harne von niedrigem spezifischen Gewicht, zeigen eine hellgelbe Farbe, während konzentrierte mit hohem spezifischen Gewicht besonders bei fieberhaften Erkrankungen, starkem Schwitzen eine dunkelgelbe bis braunrote zeigen. Eine Ausnahme macht der Diabetikerharn, der trotz des hohen spezifischen Gewichts hellgelb gefärbt ist. Pathologisch kann die Harnfarbe sehr verschieden sein. Der Harn ist blaß bei Diabetikern, milchig bei Chylurie, burgunderrot bei fieberhaften Erkrankungen durch Urobilin, rot oder braunrot bei Uebergang von Blut oder Hämoglobin in den Harn, gelbbraun bis bierbraun bei Uebergang von Gallenfarbstoffen, dunkelbraun bis schwarz durch Melanin oder bei Alkaptonurie. Bei starkem Indikangehalt kann der Harn durch den oxydierenden Einfluß der Luft durch Ausscheiden von Indigo nachdunkeln. Zuweilen beobachtet man dann einen blauen Farbenton, besonders bei Pferde- und Kaninchenharn. Auch durch Arzneimittel kann die Harnfarbe verändert werden. Durch gewisse, auch äußerlich angewandte, aromatische Körper, Phenole, Teerpräparate, Resorcin, Kreosot kann die Farbe des Harns grün bis schwärzlich werden; Chrysophansäure in Aloe, Senna, Rheum färbt denselben rötlich, Santonin gelblich. Methylenblau und Eosin gehen direkt in den Harn über. Nach Einnahme von größeren Dosen von Schlafmitteln, wie Trional, Sulfonal, Veronal kommt es zu Hämatoporphurie, d. h. der Harn ist durch Hämatoporphyrin blutrot gefärbt.

Zuweilen zeigen die Harne eine deutliche Fluoreszenz. Frisch gelassene Harne sind klar und durchsichtig. Beim Stehen bildet sich aber stets eine leichte Trübung, Nubecula, die sich in Form eines Wölkchen, allmählich zu Boden senkt und aus Blasenschleim, einem Mukoid besteht. Wenn normaler und saurer Harn längere Zeit steht, so scheiden sich harnsaure Salze und Harnsäure in Kristallform ab. Sind sehr viel Harnsäure und harnsaure Salze vorhanden und ist der Harn sehr konzentriert, so kommt es schon beim Abkühlen zur Ausscheidung derselben, Sedimentum lateritium, das sich beim Erwärmen wieder löst.

Der Geruch ist aromatisch, an Fleischbrühe erinnernd. Derselbe wird besonders deutlich, wenn Harn eingedampft wird. Bei Zersetzung außerhalb und innerhalb der Blase nimmt der Harn einen stechenden Geruch durch Ammoniak und andere unbekannte Stoffe an. Bei starken Azetongehalt riecht der Harn obstartig. Durch

	Harnmenge ccm	Gesamt-stickstoff in g	Harnstoff g Harnstoff N	Ammoniak ccm $\frac{n}{10}$ NH_3 Ammoniak N	Kreatinin g Kreatinin N	Harnsäure g Harnsäure N
Mittel	1430	16,0	29,8 13,9	500 0,70	1,55 0,58	0,37 0,12
Minimum . .	1196	14,8	27,3 12,8	392 0,55	1,36 0,50	0,24 0,08
Maximum . .	1812	18,2	34,7 16,2	608 0,85	1,77 0,60	0,46 0,15

	Gesamt-schwefel als SO_3 "S"	Unorganisch SO_3 "S_1"	Aether-SO_3 "S_2"	„Neutral" SO_3 "S_3"	In Prozenten des Gesamt-schwefels S_1	S_2	S_3
Mittel . . .	3,31	2,92	0,22	0,17	87,8	6,8	5,1
Minimum .	3,11	2,67	0,19	0,13	84,7	5,5	4,1
Maximum .	3,73	3,25	0,25	0,19	89,6	8,0	6,1

Einnahme gewisser Nahrungs- und Arzneimittel verändert sich der Geruch ganz charakteristisch. Der Geruch nach Spargelgenuß soll durch Methylmerkaptan oder durch ein ätherisches Oel bedingt sein. Nach Einatmen von Terpentin riecht der Harn veilchenartig, nach Einnahme von Menthol pfeffermünzartig, nach Einnahme von Copaivabalsam, Perubalsam, Safran usw., angenehm würzig, aber nicht dem Geruch des Medikaments entsprechend.

Der Geschmack des Harns ist salzig, schwach bitterlich, durch den Gehalt an Kochsalz und Harnstoff bedingt. Diabetikerharn kann bei hohen Zuckergehalt einen süßlichen Geschmack annehmen.

Die Menge des Harns ist großen Schwankungen unterworfen und ist abhängig von der Größe der Wasserzufuhr in der Nahrung und der Größe der Wasserabgabe durch die Haut. Die durchschnittliche Harnmenge beträgt beim gesunden Mann 1500 bis 2000 ccm, bei Frauen 200 bis 300 ccm weniger. Kinder scheiden weniger Harn aus als Erwachsene. Die Harnmenge ist vermehrt bei reichlicher Flüssigkeitszufuhr und bei herabgesetzter Wasserausscheidung durch die Haut, vermindert bei verminderter Wasserzufuhr, starken Schweißausbrüchen, Muskelanstrengungen und profusen Diarrhöen. Pathologisch beobachtet man eine Vermehrung der Harnmenge (Polyurie) bei Diabetes mellitus, Diabetes insipidus (10 bis 20 l), bei gewissen Nervenerkrankungen, bei Resorption von Exsudaten, Nierenentzündungen usw.; eine Verminderung im Fieber, bei Nierenerkrankungen, bei Bildung von Exsudaten usw. Ein völliges Versiegen der Harnausscheidung zeigt sich bei Verschluß der Harnwege und bei Urämie.

Das spezifische Gewicht des Harns ist abhängig von dem Verhältnis der festen Bestandteile zu der Menge des ausgeschiedenen Wassers. Das spezifische Gewicht des normalen 24stündigen Harns ist 1017 bis 1020. Auch unter physiologischen Bedingungen ist das spezifische Gewicht großen Schwankungen, je nach der Flüssigkeitszufuhr und der Wasserabgabe auf anderem Wege als durch die Nieren, unterworfen. Es kommen Werte von 1002 bis 1040 vor. Beim Hunde sind bei Fütterung mit großen Mengen Fleisch spezifische Gewichte von 1052 beobachtet worden (Schöndorff). Pathologisch beobachtet man besonders eine Erhöhung des spezifischen Gewichts beim Diabetikerharn bis zu 1060.

Die Reaktion des Harns vom Menschen und vom Fleischfresser ist sauer gegen Lakmus, die des Pflanzenfressers neutral oder alkalisch. Die Reaktion ist also abhängig von der Nahrung. Die Reaktion des Menschenharns kann alkalisch werden 1. bei Zufuhr von alkalischen Wässern oder größeren Mengen von Karbonaten; 2. bei Pflanzennahrung, weil die pflanzensauren Alkalien im Organismus zu kohlensauren Alkalien mit alkalischer Reaktion verbrennen; 3. bei Gärung in der Blase, indem durch Bakterien (Micrococcus ureae) der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak, das alkalisch reagiert, verwandelt wird; 4. während der Verdauung, weil dem Blut zur Bildung von saurem Magensaft Wasserstoffionen entzogen werden. Durch starke Muskelarbeit soll die saure Reaktion des Harns zunehmen, durch starke Schweißabsonde-

Rest-stickstoff	In Prozenten des Gesamt-N					
	Harnstoff	Ammoniak	Harnstoff + Ammoniak	Kreatinin	Harnsäure	Rest-stickstoff
0,60	87,5	4,3	91,85	3,6	0,8	3,75
0,41	86,2	3,3	90,70	3,2	0,6	2,70
0,85	89,4	5,0	92,60	4,5	1,0	5,30

Acidität in $\frac{n}{10}$ ccm			Gesamt-phosphor-säure als P_2O_5	Chloride in g	Indikan (Fehlingsche Lösung = 100)	Gewicht der Versuchs-personen kg
Gesamt-menge	Mineral-säure	Organische Säure				
617	304	313	3,87	6,1	77	63,4
554	204	252	3,44	5,6	12	56,6
669	417	378	4,50	6,9	140	70,9

rung abnehmen. Der Harn des Pflanzenfressers kann andererseits sauer werden, wenn das Tier hungert oder mit Hafer, welcher wenig pflanzensaure Salze enthält, gefüttert wird. Die saure Reaktion des Harns ist nach einer von Liebig begründeten Auffassung durch die Gegenwart von Mononatriumphosphat und Monokaliumphosphat bedingt. Nach der neueren Auffassung der physikalischen Chemie über die Acidität ist es als bewiesen anzunehmen, daß alle Säuren, die bei der Verbrennung im Organismus aus neutralen Substanzen entstehen und in den Harn übergehen nach Maßgabe ihrer Dissoziation an der sauren Reaktion des Harns beteiligt sind. Die Acidität ist bedingt durch die Menge der Wasserstoffionen, die von allen dissoziierten, organischen und anorganischen Säuren des Harns stammen.

Der normale menschliche Harn ist optisch aktiv und zwar dreht er die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Dieses optische Drehungsvermögen beträgt ungefähr 0,05° und ist durch die Anwesenheit von geringen Mengen von Eiweiß und gepaarten Glukoronsäuren bedingt. Außerdem enthält der normale Harn immer Spuren von rechtsdrehendem Traubenzucker, aber so, daß die Linksdrehung überwiegt. Nach Vergärung des Traubenzuckers beträgt die Linksdrehung etwa 0,1°.

Der osmotische Druck des Harns ist außerordentlich wechselnd. Die Gefrierpunktserniedrigung schwankt zwischen den Werten $\triangle = -0,3^0$ und $-2,2^0$.

Wenn man Harn von Menschen oder Tieren anderen Tieren intravenös injiziert, so ruft derselbe eine Giftwirkung hervor, die sich in gesteigerter Diurese, Zittern, Myosis, Tränenfluß, Krämpfen und Koma äußert. Ueber die Ursachen dieser Giftwirkung sind die Ansichten noch geteilt.

6. Uebersicht über die im Harn vorkommenden chemischen Substanzen. Wie wir aus der Zusammenstellung über die quantitative Zusammensetzung des Menschenharns ersehen haben, scheidet der Mensch in 24 Stunden ungefähr 60 g feste Substanzen aus und zwar ca. 25 g anorganische und ca. 35 g organische Substanzen. Im Harn kommen also vor: 1. anorganische Bestandteile, 2. organische Bestandteile. Unter den anorganischen Bestandteilen sind zu erwähnen: A. Säuren und zwar Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, seltener Flußsäure, Kieselsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff; B. Basen und zwar Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Ammoniak, Eisen; C. Gase und zwar Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff.

Von organischen Bestandteilen sind folgende nachgewiesen worden: Harnstoff, Karbaminsäure, Ammoniak, Kreatinin, Purinkörper und zwar Harnsäure, Purinbasen, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Paraxanthin, Heteroxanthin (= Methylxanthin), Allantoin, Hippursäure, Glykokoll und andere Aminosäuren, Aetherschwefelsäuren, aromatische Oxysäuren, Kynurensäure, gepaarte Glykuronsäuren, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glyoxylsäure, Cystin, Aceton in Spuren, Milchsäure, Proteinsäuren, Enzyme, Harnfarbstoffe, Traubenzucker in Spuren, Milchzucker (bei Wöchnerinnen), Glycerinphosphorsäure, Mucin, Fett usw. In patho-

logischen Fällen kommen dazu: Aceton, Acetessigsäure, Albumosen, Aminosäuren, Arabinose, Blutfarbstoffe, Cholesterin, Cholsäure, Diamine (Putrescin, Kadaverin), Eiweißstoffe, Fette, Gallenfarbstoffe, d-Glukose (vermehrt), Glykocholsäure, Taurocholsäure, Hämatin, Hämatoporphyrin, Homogentisinsäure, Lecithin, Melanine, β-Oxybuttersäure, Peptide, Peptone, Tyrosin, Fruktose, Pentosen.

7. Die anorganischen Bestandteile des Harns. 7a) Basen. α) Kalium und Natrium. Im normalen Harn wird von Erwachsenen Natrium stets in größerer Menge ausgeschieden als Kalium. Die mittlere Ausscheidung beträgt 3,2 g K_2O und 5,23 g Na_2O oder 2,66 g K und 3,88 g Na. Das Verhältnis des ausgeschiedenen K_2O zu Na_2O beträgt 1:1,54. Die im Harn ausgeschiedene Alkalimenge wird durch die Art der Nahrung im höchsten Maße beeinflußt. Fleischnahrung erhöht die Kaliausscheidung, vegetabilische Nahrung setzt sie herab. Im Hunger nimmt die Kaliausscheidung zu, was von dem Fehlen der NaCl-Zufuhr und dem Einschmelzen kalireicher Gewebe herrührt. Auch im Fieber, bei akuten Infektionskrankheiten soll die Kaliausscheidung zunehmen, nach dem Aufhören der Krise wieder abnehmen; ebenso soll Muskeltätigkeit die Ausscheidung von Kali erhöhen. Die Bestimmung von Kalium und Natrium erfolgt nach den bei der Gewichtsanalyse gebräuchlichen Methoden in der Asche des Harns. Natrium kommt gewöhnlich als Natriumchlorid zur Ausscheidung, Kalium in Verbindung mit Phosphorsäure.

β) Ammoniak. Die tägliche Ammoniakmenge beträgt etwa 0,7 g NH_3 und beträgt etwa 4 bis 5% des Gesamtstickstoffes. Da das Ammoniak vom abgebauten Eiweiß herrührt, so ist die Menge bei eiweißreicher Nahrung erhöht, bei vegetabilischer Nahrung herabgesetzt. Man nimmt an, daß die im Organismus zirkulierenden Säuren die Ammoniakausfuhr steigern und dieselben einen Teil des Ammoniaks neutralisieren und die Umwandlung desselben in Harnstoff verhindern. Das Ammoniak ist also als eine entgiftende Substanz aufzufassen. Auf dieselbe Weise erklärte man auch die gesteigerte Ammoniakausscheidung bei Fieber und anderen Erkrankungen, die mit einer erhöhten Acidosis einhergehen. Zufuhr von kohlensauren und pflanzensauren Alkalien setzt die Ammoniakausscheidung herab. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte früher nach der Schlösingschen Methode durch Absorption durch Kalkmilch im abgeschlossenen Raum, neuerdings durch Destillation im Vakuum oder nach Folin mittels Luftstrom.

γ) Calcium und Magnesium. Die alkalischen Erden Calcium und Magnesium werden im Harn hauptsächlich an Phosphorsäure gebunden ausgeschieden. Durch den Harn verläßt aber nur der kleinere Teil den Organismus, ca. $^1/_3$, der größere Teil kommt im Darm zur Ausscheidung. Nach Bestimmungen von Neubauer sind im Mittel 0,16 g CaO und 0,23 g MgO im Harn. Neuere Untersuchungen ergaben aber höhere Werte 0,33 bis 0,6 für CaO und 0,16 bis 0,24 für MgO. Auch hier zeigt sich wieder die Abhängigkeit von der Nahrung, besonders bei Genuß von kalkhaltigem Wasser. Ueber Veränderungen in der Ausscheidung von Ca und Mg bei Krankheiten ist wenig Sicheres bekannt. Die Bestimmung erfolgt als Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat.

δ) Eisen. Eisen kommt im Harn nur in organischer Verbindung vor und läßt sich nach der Neumannschen Methode der Säuregemischveraschung darin leicht nachweisen. Die Angaben über die ausgeschiedenen Mengen sind sehr schwankend. Nach den meisten Analysen dürfte die 24stündige Menge etwa 1 mg betragen. Das Eisen findet sich wahrscheinlich als eisenhaltiger Farbstoff darin.

7b) Säuren. α) Chloride. Die Hauptmenge der im Harn ausgeschiedenen Salzsäure ist an Na gefunden, obschon kein Zweifel darüber besteht, daß ein Teil des Chlors auch auf anderen Basen verteilt ist. Ein ganz geringer Teil soll organisch gebunden vorkommen. Man drückt deshalb allgemein die Menge der Chloride als NaCl aus. Pro Tag werden ungefähr 15 g Chlornatrium ausgeschieden. Die Schwankungen sind je nach der Zufuhr von Kochsalz in der Nahrung sehr groß. Beim Hunger kann die Kochsalzausscheidung auf ein Minimum herabsinken, 0,2 bis 0,3 g, ja bis auf unbestimmbare Spuren. Die Chlorausscheidung steht auch in zeitlicher Beziehung zur Nahrungsaufnahme und zur Verdauung. Kurz nach den Mahlzeiten steigt dieselbe wegen der Resorption der Chloride durch die Magenwand. Kurz darauf folgt eine 4 bis 5 Stunden dauernde Verminderung wegen des Verbrauchs von Chlor für die Salzsäurebildung im Magen. Darauf folgt wiederum eine Steigerung durch die Resorption der Chloride durch den Darm. Bei fieberhaften Erkrankungen, besonders bei Pneumonie mit Exsudatbildung kann es zu einer Kochsalzretention kommen und der Kochsalzgehalt des Harns fast den Wert Null erreichen. Neuerdings hat man auch bei Nephritis diese Kochsalzretention nachgewiesen und dieselbe in Beziehung zur Oedembildung gebracht. Bei innerlicher Verabreichung von organischen Chlorverbindungen, z. B. Chloroform hat man eine Vermehrung des Kochsalzes be-

obachtet. Der Nachweis der Chloride beruht auf ihrer Eigenschaft mit Silbernitrat einen weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber zu geben, der in Salpetersäure unlöslich ist. Die quantitative Bestimmung kann in der Asche nach der Titrationsmethode von Mohr unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator, oder im Harn selbst nach der Volhardschen Methode erfolgen. Diese beruht darauf, daß man in dem mit Salpetersäure angesäuerten Harn das Chlor mit überschüssigem Silbernitrat ausfällt, abfiltriert und den Ueberschuß an Silbernitrat mit Rhodankalium unter Anwendung von Eisenammoniakalaun, welches mit Rhodan eine blutrote Färbung gibt, als Indikator bestimmt.

β) Sulfate. Die Schwefelsäure des Harns stammt nur zum kleinsten Teile aus den Sulfaten der Nahrung. Der größte Teil derselben wird durch Oxydation des schwefelhaltigen Eiweißes gebildet. Es wird aber nicht aller Schwefel bis zu Schwefelsäure oxydiert, sondern ein Teil desselben wird in unvollständig oxydierter Form ausgeschieden, „neutraler Schwefel" genannt. Dazu gehören die Thioschwefelsäure, der Rhodanwasserstoff, Abkömmlinge des Taurins und Cystins, Oxyproteinsäure, Alloxyproteinsäure und Antoxyproteinsäure, Diäthylmethylsulfiniumbase (Neuberg und Grosser). Die Menge des „neutralen Schwefels" kann nach Salkowski 17 bis 46% der Gesamtschwefelausscheidung betragen. Die Schwefelsäure kommt in zwei Formen im Harn vor 1. als Sulfatschwefelsäure, wie sie in den schwefelsauren Salzen enthalten ist, 2. als Aetherschwefelsäure in Verbindung mit aromatischen Alkoholen, wie Phenol, p-Kresol, Indoxyl und Skatoxyl. Die Gesamtschwefelsäureausscheidung des Menschen, auf SO_3 berechnet, ist abhängig vom Eiweißumsatz. Sie beträgt nach Folin beim Hunger ca. 1,6 g, bei gemischter Kost (119 g Eiweiß) im Mittel 3,3 g, bei fast eiweißfreier Diät ca. 0,7 g. Die Verteilung auf die 3 Gruppen der Schwefelsäure, Sulfatschwefelsäure (A), Aetherschwefelsäure (B), neutralen Schwefel (C) ist bei eiweißreicher Diät A 87,8:B 6,8:C 5,5, bei eiweißarmer Diät sehr schwankend, A 50,6 bis 80,0:B 14,7 bis 8,0:C 37,4 bis 11,8. Weil die Schwefelsäure zum größten Teil aus dem Eiweiß stammt, so geht die Schwefelausscheidung zuweilen der Stickstoffausscheidung parallel, aber ein vollständiger Parallelismus ist nicht vorhanden, weil die Eiweißkörper verschiedenen Schwefelgehalt haben, und die zeitlichen Verhältnisse bei der Ausscheidung von Schwefelsäure und Stickstoff verschieden sind. Die Menge der Aetherschwefelsäure hängt von der Größe der Fäulnis im Darm ab.

Die Bestimmung der Schwefelsäure beruht auf der Eigenschaft, mit Bariumchlorid eine unlösliche Verbindung von Bariumsulfat einzugehen. Die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure, sowie der einzelnen Anteile derselben (Sulfatschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, neutraler Schwefel) erfolgt nach besonderen Methoden, deren Einzelheiten in den Handbüchern der Harnanalyse nachzusehen sind.

γ) Phosphate. Die Phosphorsäure kommt im Harn in zweierlei Formen vor, als zweifach saures Salz NaH_2PO_4 oder als einfach saures Salz Na_2HPO_4. Dieselbe stammt zum größten Teil aus den phosphorsauren Salzen der Nahrung, zum geringeren Teil aus phosphorhaltigen Substanzen wie Lecithin, Nukleoproteiden, Phosphatiden, die bei der Oxydation im Organismus Phosphorsäure liefern. Die Menge der Phosphorsäure im Harn vom Menschen und Fleischfresser ist größer als die im Harn vom Pflanzenfresser, weil bei letzterem der größte Teil der Phosphorsäure als unlösliche Kalk- oder Magnesiaverbindung durch den Darm ausgeschieden wird. Ein Teil des Phosphors wird auch als organischer Phosphor im Harn ausgeschieden und zwar höchstens bis zu 6%. Die Menge der normalerweise ausgeschiedenen Phosphorsäure beträgt 1 bis 5 g, als P_2O_5 berechnet. Angestrengte Muskelarbeit erhöht die Phosphorsäureausscheidung.

Der Harn hat zuweilen die Eigenschaft spontan oder erst beim Kochen einen Niederschlag von Phosphaten der alkalischen Erden (Ca und Mg) abzusetzen. Die Ursachen dieser Erscheinung (Phosphaturie) und die Bedeutung derselben sind noch nicht genügend geklärt. Bei Anwesenheit von Ca und Mg-Phosphaten kommt es im Harn, wenn derselbe einen gewissen Alkaleszenzgrad erreicht, zu einer Trübung durch Ausfallen derselben. Dies tritt besonders auf bei der ammoniakalischen Harngärung, wo sich außerdem noch unlösliches Ammoniummagnesiumphosphat bildet.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn erfolgt meistens durch Titration derselben mit Uranacetat in essigsaurer Lösung. Phosphorsaure Salze geben nämlich mit Uransalzen einen weißlich gelben Niederschlag von Uranphosphat, der in Mineralsäuren löslich ist. Man setzt deshalb bei der Titration ein Gemisch von freier Essigsäure und essigsaurem Natrium hinzu, auch damit der Harn nur zweifach saure Salze enthält. Der Endpunkt der Reaktion wird entweder durch Cochenilletinktur, die mit überschüssigen Uransalzen einen grünen Niederschlag bildet, oder durch Ferrocyankalium, das mit Uransalzen eine rotbraune Färbung durch Ferrocyanuran gibt, bestimmt. Eine Tren-

nung der an Alkali oder an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure kann man dadurch herbeiführen, daß man den Harn durch Ammoniak alkalisch macht, 24 Stunden stehen läßt und von den ausgeschiedenen Erdalkaliphosphaten abfiltriert.

δ) Seltener vorkommende Säuren. Die im Harn vorkommende Kohlensäure ist teils physikalisch gelöst in demselben, teils chemisch gebunden als Karbonate. Pflüger fand in einem Morgenharn 14,39% auspumpbare, 0,7% gebundene CO_2, in einem sauren Nachtharn 13,6% und 0,15%. Nach van Nuys und Lyon betrug bei gemischter Kost die Gesamtmenge in 24 Stunden 0,588 g, bei Pflanzenkost im alkalischen Harn 1,09 g.

In geringen Mengen kommen auch Fluoride, Nitrate und Nitrite, Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelwasserstoff vor. Quantitativ untersucht ist auch neuerdings die Ausscheidung von Kieselsäure. Schulz (Pflügers Archiv Bd. 144 S. 357, 1912) hat nach einer von ihm angegebenen Methode die Kieselsäureausscheidung im Menschenharn bestimmt. Dieselbe beträgt in 24 Stunden als SiO_2 berechnet 0,1 bis 0,2 g und ist abhängig von dem Kieselsäuregehalt der Nahrung, von der ein großer Teil resorbiert und durch den Harn wieder ausgeschieden wird.

7c) Gase. Außer der gelösten Kohlensäure sind auch geringe Mengen von Stickstoff und Sauerstoff gefunden. Pflüger fand im Liter Harn 0,7 bis 0,8 ccm O und 8,8 bis 9,2 ccm N. Nach Berthelot kommt im Harn kein freier Sauerstoff vor, die Stickstoffmenge betrug 12 bis 14 ccm im Liter.

8. Organische Bestandteile. 8a) Harnstoff. Von den stickstoffhaltigen Endprodukten des Stoffwechsels, die im Harn ausgeschieden werden, ist der wichtigste der Harnstoff, weil der größte Teil des Harnstickstoffs aus Harnstoff besteht. Der Harnstoff ist im Jahre 1773 von Rouelle dem Jüngeren entdeckt und von Vauquelin und Fourcroi 1799 rein dargestellt. Der Harnstoff ist nicht nur ein Bestandteil des Harns, sondern kommt auch im Blut und allen Geweben vor. Nach den Untersuchungen von Schöndorff ist beim Hunde der Harnstoffgehalt der Organe ungefähr derselbe wie der des Blutes, mit Ausnahme der Muskeln, des Herzens und der Nieren. Auch aus normalen Säugetiermuskeln, wo man ihn trotz eifriger Bemühungen nicht nachweisen konnte, ist er von Schöndorff in Substanz dargestellt und durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt usw. identifiziert worden. Der Harnstoff ist das Diamid der Metakohlensäure $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ und ist im Jahre 1828 von Wöhler zuerst synthetisch durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Ammoniumisocyanat, wobei eine intramolekuläre Atomverschiebung eintritt, dargestellt worden. Harnstoff kristallisiert in langen rhombischen Prismen. Er ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; er schmilzt bei 132°. Künstlich kann der Harnstoff außer nach der Wöhlerschen Synthese auch durch eine Reihe anderer chemischer Methoden dargestellt werden. Aus dem Harn kann man ihn darstellen, indem man den Harn bei niedriger Temperatur stark eindampft, unter Abkühlen konzentrierte Salpetersäure zusetzt. Der ausgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und durch Bariumkarbonat zerlegt. Das Filtrat wird eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahiert. Aus der eingedampften alkoholischen Lösung kristallisiert der Harnstoff aus und kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Wird Harnstoff trocken über 132° erhitzt, so entsteht Biuret, indem 2 Mol. Harnstoff unter Abgabe von 1 Mol. NH_3 zusammentreten. Biuret gibt mit Kalilauge und Kupfersulfat eine rotviolette Färbung. Bei weiterem Erhitzen bildet sich Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Alkalilauge, oder beim Erhitzen mit Säuren, Phosphorsäure, Schwefelsäure, durch Einwirkung gewisser Mikroorganismen wird der Harnstoff unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Läßt man auf Harnstoff salpetrige Säure einwirken, so wird derselbe in $CO_2 + 2N_2 + H_2O$ zerlegt. Durch unterbromigsaures Natrium wird Harnstoff in $CO_2 + N_2 + 3NaBr$ zersetzt. Geht die Zersetzung in alkalischer Lösung vor sich, so wird die CO_2 absorbiert und man kann den Stickstoff, wenn die Reaktion in geeigneten Apparaten verläuft, volumetrisch bestimmen. Auf dieser Reaktion beruht die Knop-Hüfnersche Methode der Harnstoffbestimmung, die aber keine Harnstoffbestimmungsmethode ist, sondern eine Gesamtstickstoffbestimmungsmethode und außerdem mit so viel Fehlerquellen behaftet ist, daß sie heute wohl kaum noch für wissenschaftliche Zwecke angewendet wird. Der Harnstoff bildet als einsäurige Base durch direkte Addition an die Säuren Salze. Von diesen sind die wichtigsten der salpetersaure und oxalsaure Harnstoff, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit und eine besondere Kristallform auszeichnen. Ebenso bildet er mit Mercurinitrat einen weißen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt ist. Auf dieser Verbindung beruht die Titrationsmethode des Harnstoffs von Liebig-Pflüger.

Der Harnstoff ist deshalb das wichtigste

stickstoffhaltigeEndproduktdesStoffwechsels, weil wenigstens beim Menschen und Fleischfresser der Harnstoff nicht nur prozentisch die größte Menge des Stickstoffs ausmacht, sondern weil auch sein prozentischer Anteil am Gesamtstickstoff der größte ist. Beim Pflanzenfresser ist dieser Anteil etwas geringer, weil ein großer Teil des Stickstoffs in Form von Hippursäure ausgeschieden wird. Daß der Harnstoff nur aus der Zersetzung des Eiweißes herstammen konnte, war schon Liebig bekannt und ist von Voit weiter bewiesen. Ebseno wies Voit nach, daß die Menge des Harnstoffs abhängig ist von der Größe der Eiweißzufuhr. Beim Hungern sinkt der Harnstoffgehalt des Harns, bei Fütterung mit Fleisch steigt er auf das 10 bis 15fache. Ueber den prozentischen Anteil des Harnstoffs an der Gesamtstickstoffausscheidung liegen sowohl für den Hund als auch für den Menschen eine Reihe von Untersuchungen vor, die diesen Anteil mittels einer Methodik der Harnstoffbestimmung sicherstellen, die unseren heutigen Kenntnissen über die Harnstoffbestimmung entspricht; und nur derartige Untersuchungen können bezüglich ihrer Ergebnisse miteinander verglichen werden. Es möge an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß ein großer Teil der früheren Untersuchungen über die Harnstoffphysiologie ziemlich wertlos geworden ist, weil sie nach Methoden ausgeführt worden sind, die wie die Knop-Hüfnersche und Liebigsche überhaupt keine Harnstoffbestimmungsmethoden, sondern Gesamtstickstoffbestimmungsmethoden sind, oder mit solchen Fehlerquellen behaftet sind, daß ihre Resultate einer wissenschaftlichen Kritik nicht standhalten. Wir kommen bei der Besprechung der Methoden der Harnstoffbestimmung nochmals darauf zurück.

Für den Menschen hat neuerdings Folin die Ergebnisse früherer Forscher, wie Pflüger, Bohland, L. Bleibtreu, Bödtker, bestätigt, daß bei eiweißreicher Nahrung (16 g N) 87,5% Stickstoff in Form von Harnstoff ausgeschieden werden, bei eiweißarmer Kost (1 g N) ungefähr 60%. Dafür steigt die Ammoniak- und Kreatininausscheidung von 3 und 4 g auf 12 und 17 g. Beim Hunger fand Cathcart 72% des N im Harnstoff, bei Neugeborenen Sjöqvist 73 bis 76%.

Für den Hund wies Schöndorff nach, daß mit steigendem Eiweißgehalt der Nahrung der Stickstoff des Harnstoffs zunehmen kann bis zu einem Maximalwert von 97,98% des Gesamtstickstoffs und beim Hunger bis zu einem Minimalwert von 75,44% sinken kann, daß derselbe bei gemischter Nahrung einen Wert von 91,71%, bei ausschließlicher Kohlehydrat- oder Fettnahrung (Reis oder Schweineschmalz) einen Wert von 85 bis 86% annimmt. Howe, Matill und Hanek (Journ. of biol. chem. T. 11 p. 103, 1912) haben an einem Hunde während einer Hungerperiode von 117 Tagen die Stickstoffverteilung im Harn untersucht. Bei Fütterung mit gemischter Nahrung wurde 86% des Stickstoffs als Harnstoff ausgeschieden. In den ersten 48 Tagen im Mittel 81,5%, dann stieg die Harnstoffausscheidung während der nächsten 12 Tage auf 85%, dann sank sie wieder für 30 Tage auf den Wert von 81,5% und stieg zum Schluß wieder auf 85%.

Was den Ort der Harnstoffbildung betrifft, so ist in dem Artikel „Leber“ dieses Handwörterbuches auseinandergesetzt worden, daß die Leber der wahrscheinliche Ort für die Harnstoffbildung ist, wenn auch bemerkt werden muß, daß sie nicht in allen Fällen der einzige Ort für sie sein kann.

Ueber die Art der Entstehung des Harnstoffs sind wir noch nicht vollständig aufgeklärt. Es besteht kein Zweifel darüber, daß der Harnstoff im Stoffwechsel aus Eiweiß entsteht. Versuche, aus Eiweiß direkt Harnstoff zu gewinnen, haben zu keinem Ergebnis geführt. Aber wir kennen eine Reihe von hydrolytischen Spaltungsprodukten des Eiweißes, die Harnstoff liefern können. Dazu gehören Glykokoll, Leucin und andere Monaminosäuren, Arginin, Di- und Tripeptide. Unter diesen Stoffen nimmt das Arginin = Guanidino-Ornithin deshalb eine besondere Stellung ein, weil Kossel und Dakin nachgewiesen haben, daß in der Leber ein Ferment, die Arginase, vorkommt, welche aus Arginin Harnstoff abspaltet. Thompson hat dann bei Verfütterung mit Arginin eine bedeutende Vermehrung der Harnstoffausscheidung nachweisen können. Die Menge des Harnstoffs, die auf diese Weise entstehen konnte, kann aber nur ein geringer Bruchteil des gesamten Harnstoffs sein, etwa 10%. Auch aus Kreatin, den Purinkörpern und den Pyrimidinbasen könnte bei der Zersetzung Harnstoff entstehen, es liegen aber keine Beweise vor, daß dies auch im Organismus geschieht. Wie wir bei der Erörterung der Frage des Orts der Harnstoffbildung gesehen haben, ist die überlebende Leber befähigt, aus Ammoniumkarbonat und Aminosäuren Harnstoff zu bilden. Ferner ist durch eine große Reihe von Versuchen bewiesen, daß Verfütterung von Ammoniumkarbonat und anderen Ammoniaksalzen, von Aminosäuren eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung zur Folge hat. Man darf also wohl annehmen, daß das Ammoniumkarbonat als eine natürliche Vorstufe des Harnstoffs zu betrachten ist und daß dasselbe durch einen Desami-

dierungsprozeß aus den Aminosäuren stammt. Diese Annahme der Abspaltung von Ammoniak aus Aminosäuren bietet keine Schwierigkeiten, denn wir wissen aus Untersuchungen von Baumann und Bendermann, Neuberg und Langstein, Mayer, Lang, daß derartige Desamidierungen vorkommen.

Das abgespaltene Ammoniak findet im Blut und den Geweben die zur Bildung von Ammoniumkarbonat notwendige Kohlensäure und wird dann der Leber zugeleitet. Ob die Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumkarbonat durch einfache Wasserentziehung erfolgt, oder ob aus den Aminosäuren zuerst Carbaminsäure und Ammoniumkarbamat entsteht, oder ob der Harnstoff durch eine Oxydationssynthese aus Aminosäuren und anderen komplizierten stickstoffhaltigen Verbindungen gebildet wird, läßt sich bis jetzt noch nicht entscheiden und es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um diese Fragen aufzuklären.

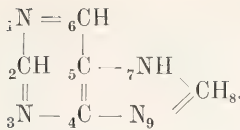
Die heute gebräuchlichen Methoden der Harnstoffbestimmung sind alle indirekte Methoden, d. h. sie bestimmen den Harnstoff nicht als solchen, sondern sie bestimmen die Menge der Zersetzungsprodukte CO_2 und NH_3, die sich bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren ergeben und berechnen daraus den Harnstoff. Meistens wird nach den gebräuchlichsten Methoden die Bestimmung des Ammoniaks benutzt. Da nun der Harnstoff nicht der einzige stickstoffhaltige Körper im Harn ist, der bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien Ammoniak abspaltet, so bedarf es einer Trennung desselben von den übrigen stickstoffhaltigen Körpern des Harns. Bei der Methode von Pflüger, Bleibtreu und Schöndorff erfolgt die Trennung durch Phosphorwolframsäure und die Zersetzung des Harnstoffs durch Erhitzen mit Phosphorsäure bei 150°, wobei nur der Harnstoff zersetzt wird. Das gebildete Ammoniak wird nach den gebräuchlichen Methoden abdestilliert. Nach der Methode von Mörner und Sjöqvist erfolgt die Isolierung des Harnstoffs durch eine gesättigte Chlorbariumlösung mit 5% Bariumhydrat und der Harnstoff wird dann durch Aether-Alkohol in Lösung gebracht. In dem Rückstand der Aetheralkohollösung wird der Stickstoff bestimmt und daraus der Harnstoff berechnet. Nach der Folinschen Methode, die neuerdings verschiedentlich verbessert und mit der Pflüger-Schöndorffschen kombiniert ist (Haskins), erfolgt die Zersetzung des Harnstoffs ohne Vorbehandlung durch Erhitzen des Harnes mit kristallisiertem Magnesiumchlorid und Salzsäure, welches bei 112 bis 115° in seinem Kristallwasser schmilzt und bei 160° siedet, und Destillation des gebildeten Ammoniaks.

8b) Gesamtstickstoff. Die Bestimmung des Harnstoffs allein kann uns kein Maß über die Größe des Eiweißstoffwechsels geben, da außer dem Harnstoff noch eine Reihe von anderen stickstoffhaltigen Körpern aus der Zersetzung des Eiweißes stammt. Nur die Bestimmung des Gesamtstickstoffes im Harn und Kot kann uns also ein Bild über die Größe der Eiweißzersetzung geben, wenn auch dieses Bild nicht vollständig zutreffend ist, da ein Teil der im Harn ausgeschiedenen Stickstoffsubstanzen am Eiweißstoffwechsel gar nicht teilnimmt. Ueber die engere Beziehung des Eiweißstoffwechsels zur Stickstoffausscheidung vgl. den Artikel „Stoffwechsel (Spezielle Physiologie des tierischen Stoffwechsels)“. Ein erwachsener Mensch scheidet bei gemischter Nahrung ungefähr 10 bis 16 g N aus.

Von allen Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs im Harn verdient die Kjeldahlsche Methode den Vorzug, weil sie zuverlässige Resultate gibt, leicht auszuführen ist und eine große Reihe von Analysen gleichzeitig gemacht werden kann. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die zu untersuchende Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz eines Katalysators, Quecksilber oder Kaliumsulfat oder Kupfersulfat, zur Beschleunigung der Reaktion erhitzt. Dadurch wird aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt und an Schwefelsäure gebunden. Die Flüssigkeit wird alsdann abgekühlt, mit Natronlauge überneutralisiert und das Ammoniak in eine vorgelegte titrierte Schwefelsäure überdestilliert. Bei richtiger Anwendung gibt die Methode für alle im Harn vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen nach den Untersuchungen von Schöndorff richtige Werte.

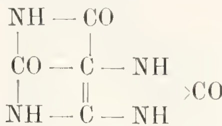
8c) Carbaminsäure. Die Carbaminsäure NH_2—COOH kommt im freien Zustande im Harn nicht vor. Sie ist zuerst im Pferdeharn entdeckt, aber auch später im alkalischen Harn von Hunden nach starker Kalkfütterung, auch im sauren Menschenharn nachgewiesen worden. In größerer Menge kommt sie im Harn von Hunden mit Eckscher Fistel vor. Auf ihre Bedeutung als Zwischenprodukt bei der Entstehung von Harnstoff ist im vorigen Abschnitt schon hingewiesen.

8d) Purinkörper. Unter Purinkörpern versteht man eine Reihe von Verbindungen, die nach den Untersuchungen von Emil Fischer sich alle von einem gemeinsamen Kern dem Purin durch verschiedenartige Substitution ableiten lassen:



Um die Stellung der Substituenten in den verschiedenen Purinkörpern leicht angeben zu können, ist von Emil Fischer obige Nummerierung eingeführt. Unter den Purinkörpern des Harns unterscheidet man die Harnsäure von den Purinbasen, früher auch Alloxurbasen genannt.

a) Harnsäure. Die Harnsäure 2-, 6-, 8-Trioxypurin, $C_5H_4N_4O_3$



wurde 1776 von Scheele entdeckt und aus Blasensteinen gewonnen. Sie ist auf verschiedene Weise synthetisch dargestellt und ihre Konstitution von E. Fischer aufgeklärt. Im Menschenharn und dem Harn der höheren Säugetiere kommt sie nur in geringer Menge vor, im Mittel 0,8 g pro Tag. In sehr reichlicher Menge kommt sie im Harn der Vögel, der Reptilien, Schlangen und Insekten vor, bei welchem die Hauptmasse des Stickstoffs in Form von Harnsäure erscheint. Im Harn der fleischfressenden Säugetiere kommt sie manchmal vor, manchmal fehlt sie auch. Bei den Pflanzenfressern wird sie regelmäßig in geringen Mengen ausgeschieden.

Die Harnsäure ist ein weißes, farbloses Pulver, schwer löslich in reinem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Von Alkalien, organischen Basen wird die Harnsäure gelöst unter Bildung von harnsauren Salzen. In wässerigen Lösungen von Salzen, schwachen Säuren wie Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure löst sie sich leichter wie in reinem Wasser, weil sich teilweise lösliche harnsaure Salze bilden. Die Harnsäure ist eine einbasische Säure. Sie bildet aber mit Basen zwei Reihen von Salzen, saure primäre Salze und neutrale sekundäre Salze. Die ersteren sind leicht löslich in Wasser, die letzteren in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter. Die sogenannten Quadriurate sind Gemische von freier Harnsäure und Uraten. Von den Alkaliuraten ist das Lithiumsalz am leichtesten, das Ammoniumsalz am schwersten löslich. Die sauren Salze der Harnsäure mit Alkalien scheiden sich aus konzentrierten Harnen leicht aus (Sedimentum lateritium). Sie schließen den Farbstoff des Harns ein und sehen ziegelmehlartig aus. Durch Einwirkung von Alkalien und Säuren wird die Harnsäure leicht zersetzt. Für den qualitativen Nachweis der Harnsäure ist wichtig die Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure in der Wärme. Es entsteht dabei Alloxantin, welches mit überschüssigem Ammoniak purpursaures Ammoniak = Murexid, einen rotvioletten Farbstoff liefert. Die Harnsäure reduziert alkalische Kupfersulfatlösung.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure erfolgt entweder nach der Ludwig-Salkowskischen Methode, indem man die Harnsäure mit ammoniakalischem Silbernitrat aus dem mit Magnesiamischung versetzten Harn fällt und aus dem Niederschlag die Harnsäure frei macht und wiegt. Oder man wendet die Hopkins-Folinsche Methode an, indem man die Harnsäure als Ammoniumurat fällt, und das in Schwefelsäure gelöste Salz mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung durch 7,5 mg Harnsäure oxydiert werden.

Was die Entstehung der Harnsäure beim Menschen und bei den Säugetieren betrifft, so nahm man früher an, daß die Harnsäure die Vorstufe des Harnstoffs im intermediären Stoffwechsel des Eiweißes sei. Neuere Untersuchungen, besonders von Kossel und seinen Schülern, von Horbaczewski und anderen haben aber bewiesen, daß die Harnsäure ein Endprodukt des Stoffwechsels der Nukleoproteide oder der Nukleinbasen ist, und zwar unterscheiden wir nach den Untersuchungen von Burian und Schur eine exogene Harnsäureausscheidung, die aus den mit der Nahrung eingeführten Nukleinen oder Purinbasen stammt und eine endogene, die vom Stoffwechsel der Zellkerne des Körpers herrührt. Der endogene Anteil hat nach Burian und Schur für jedes Individuum auch zu verschiedenen Zeiten einen konstanten Wert und kann durch Ernährung mit purinfreier Kost bestimmt werden. Diese Werte schwanken zwischen 0,075 bis 0,245 g in 24 Stunden. Der exogene Anteil ist nur von dem Puringehalt der Nahrung abhängig. Eine synthetische Bildung von Harnsäure, wie sie Wiener behauptet, ist nach der Ansicht von Burian und Schur nicht erwiesen.

Anders verhält es sich bei den Vögeln Hier ist die Harnsäure das Hauptendprodukt des Eiweißstoffwechsels; durch die Versuche von Minkowski an entleberten Gänsen und durch Durchblutungsversuche von Salaskin und Kowalewsky ist bewiesen, daß die Vogelleber synthetisch aus milchsaurem Ammoniak Harnsäure aufbauen kann. Das Nähere vgl. in dem Artikel „Leber“. Aber auch bei Vögeln findet außerdem eine

oxydative Bildung von Harnsäure aus Purinbasen statt.

Beim Menschen und bei den höheren Säugetieren ist die Bildung der Harnsäure nicht an die Leber gebunden, vielmehr ist in einer Reihe von Organen, Milz, Lunge, Leber, Darm, Muskeln, Niere die Bildung von Harnsäure nachgewiesen. Bei den verschiedenen Tierarten zeigen sich aber große Abweichungen. Diese Harnsäure-Bildung ist wahrscheinlich enzymatischer Natur durch Oxydasen veranlaßt. Und zwar geschieht durch die Wirkung der Nuklease die Abspaltung der Nukleinbase aus dem Nukleinsäuremolekül. Infolge eines Desamidierungsprozesses durch Adenase oder Guanase entsteht aus Adenin (6-Aminopurin) Hypoxanthin (6-Oxypurin), aus Guanin (2-Amino-, 6-Oxypurin) Xanthin (2.6-Dioxypurin), durch einen Oxydationsprozeß vermittels der Xanthinoxydase wird Hypoxanthin zu Xanthin, Xanthin zu Harnsäure (2.6.8-Trioxypurin) oxydiert. Die aus den Nukleinbasen stammende Harnsäure wird nicht vollständig ausgeschieden, sondern ein Teil wird wieder zerstört und in Harnstoff übergeführt. Als Zwischenprodukt tritt beim Hunde das Allantoin auf. Diese Zerstörung der Harnsäure, Urikolyse, findet hauptsächlich in der Leber, Niere, Muskeln, Knochenmark statt und ist wahrscheinlich auch enzymatischer Natur.

β) Purinbasen. Außer der Harnsäure gibt es noch eine Reihe von Purinkörpern im Harn, die man als Purinbasen oder auch Alloxurkörper bezeichnet. Es sind bis jetzt folgende nachgewiesen: Adenin (6-Aminopurin), Hypoxanthin (6-Oxypurin), Guanin (2-Amino-6-Oxypurin), Xanthin (2-6-Dioxypurin), 1-Methylxanthin, Heteroxanthin (7-Methylxanthin), Paraxanthin (1-7-Dimethylxanthin), Epiguanin (7-Methylguanin), Episarkin, Carnin. Ihre Menge im Harn ist sehr gering und sehr schwankend. Wir unterscheiden auch hier einen endogenen und einen exogenen Anteil in der Harnpurinausscheidung. Der endogene Anteil stammt aus dem Zerfall der in der Kernsubstanz enthaltenen Nukleoproteide und hat wie der endogene Anteil der Harnsäure für jedes Individuum einen konstanten Wert, der aber bei verschiedenen Individuen etwas wechselt. Der exogene Anteil stammt aus den mit der Nahrung eingenommenen Nukleinsäuren. Die methylierten Xanthine stammen von den in der Nahrung aufgenommenen Genußmitteln (Coffein = 1-3-7-Trimethylxanthin, Theobromin = 3-7-Dimethylxanthin, Theophyllin = 1-3-Dimethylxanthin), die zum Teil als solche in den Harn übergehen, zum Teil als einfach und zweifach methylierte Xanthine im Harn auftreten.

8e) Allantoin. Das Allantoin (Glyoxyldiureid $C_4H_6N_4O_3$) ist im Jahre 1749 in der Amniosflüssigkeit bei Kühen gefunden worden und auch später im Harn von neugeborenen Kälbern nachgewiesen. Nach den neueren Untersuchungen von Wiechowski kommt das Allantoin nicht nur im Harn von Hunden, Katzen und Kaninchen vor, sondern mit verbesserter Methodik konnte er das Allantoin auch als einen normalen Bestandteil des Menschenharns feststellen. Es handelt sich aber nur um geringe Mengen, 8 bis 15 mg pro Tag. Das Allantoin ist ein Zersetzungsprodukt der Harnsäure und stammt in letzter Linie von den Purinkörpern. So findet man auch die Allantoinausscheidung nach Verabreichung von Harnsäure, Hypoxanthin und nukleinreicher Nahrung vermehrt. Beim Hunde erscheint per os eingeführtes Allantoin fast quantitativ im Harn wieder, beim Menschen wird es im Organismus zum größten Teil zerstört.

8f) Kreatin und Kreatinin. Kreatin (Methylguanidinoessigsäure) und Kreatinin (Methylguanidinoessigsäureanhydrid) kommen bei gemischter Kost beide vor, aber in überwiegender Menge das Kreatinin. Man nahm früher an, daß das Kreatinin aus dem Kreatin der Muskeln in der Nahrung des Körpers stamme. Aber neuere Untersuchungen mit der Folinschen kolorimetrischen Methode zeigten, daß sowohl die Ausscheidung wie die Entstehung desselben noch nicht genügend geklärt sind. Kreatin wird bei Kreatin-, d. h. fleischfreier Kost gar nicht oder nur in minimaler Menge ausgeschieden. Im Hungerharn ist dasselbe regelmäßig, aber in geringer Menge vorhanden, ebenso tritt solches bei vielen Krankheiten, besonders des Muskelsystems in verschiedenen Mengen auf.

Die Kreatininausscheidung des normalen Menschen hat bei fleischfreier Kost für jedes Individuum einen konstanten Wert, der unabhängig von der Gesamtstickstoffausscheidung ist. Dieselbe beträgt nach neueren Untersuchungen 1,8 bis 2,4 g pro Tag; im Mittel bei einem Menschen von 70 kg 1,75 g pro Tag. Ueber die Einflüsse auf die Kreatininausscheidung, über die Muttersubstanzen desselben, über den Ort der Bildung (wahrscheinlich die Leber) sind die Ansichten noch nicht geklärt.

Das Kreatinin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet Kristalle des rhombischen Systems. Es bildet mit Chlorzink eine ganz charakteristische Verbindung, die auch zum Nachweis dient. Es reduziert alkalische Kupfersulfatlösung. Qualitativ kann man es durch folgende Farbenreaktionen nachweisen:

1. Reaktion nach Weyl: Versetzt man Harn mit einigen Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium und setzt dann tropfenweise Natronlauge zu, so erhält man eine schöne rubinrote Farbe, die aber nach einiger Zeit in strohgelb übergeht.

2. Reaktion nach Jaffé: Versetzt man Harn mit etwas wässeriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge, so färbt sich der Harn intensiv rot.

Auf dieser Reaktion beruht die von Folin angegebene quantitative Methode zur Bestimmung des Kreatinins, die eine kolorimetrische ist, indem die bei der Einwirkung der Pikrinsäure entstehende Farbe mit einer $^1/_2$n-Lösung von Kaliumbichromat verglichen wird, die in einer bestimmten Dicke eine bestimmte Menge Kreatinin anzeigt.

8g) Hippursäure. Die Hippursäure (Benzoylaminoessigsäure = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH$) kommt im Harn der Pflanzenfresser in größerer Menge vor; im Harn des Menschen und der Fleischfresser nur in geringen Mengen. Die Tagesmenge beträgt beim Menschen 0,1 bis 2 g. Bei reichlicher vegetabilischer Nahrung, besonders Gemüse, Obst (Beeren), kann sie über 2 g betragen. Beim Pflanzenfresser kann sie zuweilen den in größter Menge vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandteil ausmachen. Beim Pferde schwankt die Menge zwischen 10 und 25 g pro Liter, bei der Kuh und Ziege ist sie oft noch größer. Die Tagesmenge beträgt beim Pferde 60 bis 160 g, beim Rinde 10 bis 100 g, beim Schaf 3 bis 30 g. Bei Heufütterung ist ihre Menge viel größer als bei Haferfütterung. Was die Entstehung der Hippursäure angeht, so hatte man beobachtet, daß eingeführte Benzoesäure nicht als Benzoesäure, sondern als Hippursäure im Harn wieder erscheint. Ferner war sichergestellt, daß Benzolabkömmlinge, welche durch Oxydation oder Reduktion in Benzoesäure übergehen, ebenfalls im Organismus sich zu Hippursäure paaren. Dadurch fällt die Frage nach der Entstehung der Hippursäure mit der Frage nach der Entstehung der Benzoesäure zusammen. Ueber die Entstehung des zweiten Paarlings, des Glykokolls (Aminoessigsäure), als ein Zersetzungsprodukt des Eiweißes herrscht kein Zweifel (s. den Artikel „Eiweißkörper"). Da man nun Hippursäure im Harn hungernder Hunde und bei ausschließlicher Fleischkost gefunden hat, so nimmt man in diesem Falle an, daß sie aus Produkten der Eiweißfäulnis im Darm entsteht. Bei derselben entsteht das Phenylalanin (Phenylaminopropionsäure), daraus bildet sich Phenylpropionsäure, welche im Körper zu Benzoesäure oxydiert wird und sich mit Glykokoll zu Hippursäure paart. Wenn man den Darm mit großen Dosen Calomel desinfiziert und die Darmfäulnis verhindert, so hört nach Baumann die Hippursäurebildung beim Hunde auf. Man hat früher die stärkere Ausscheidung von Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser auch auf stärkere Darmfäulnis zurückgeführt, aber Versuche von Henneberg, Meißner und Shephard lehren, daß diese Annahme nicht absolut richtig sein kann, daß vielmehr Substanzen, die in der Kutikularsubstanz der Rohfaser vorkommen, die Muttersubstanzen der Benzoesäure seien. Loew nahm an, daß diese Substanz die Chinasäure ($C_6H_7.(OH)_4.COOH$ Hexahydrotetraoxybenzoesäure) sei. Andere nehmen an, daß die Benzoesäure aus dem in der Rohfaser enthaltenen Coniferin entstünde, zumal da Fütterung mit Coniferylalkohol und Vanillinsäure eine vermehrte Hippursäureausscheidung veranlassen. Neuere Versuche von Vasilin haben ergeben, daß auch bei Pflanzenfressern der Phenylalaninkomplex eine Rolle bei der Bildung der Hippursäure spielt, in dem beim Hammel nach Zufuhr von Phenylalanin fast die Hälfte der theoretisch möglichen Menge als Hippursäure im Harn erscheint. Inwieweit die Darmfäulnis bei diesem Prozesse eine Rolle spielt, ist noch nicht aufgeklärt.

Bei Vögeln erscheint die zugeführte Benzoesäure als Ornithursäure, indem sie sich mit dem Eiweißabkömmling Ornithin paart.

Als Ort der Hippursäuresynthese ist die Niere anzunehmen. Durchblutungsversuche von Bunge und Schmiedeberg an Hunden mit Benzoesäure und Glykokoll, auch Versuche mit Nierenbrei (Pflüger, Kochs) und den Muttersubstanzen der Hippursäure haben diese Tatsache sichergestellt. Bei Kaninchen und Fröschen scheinen auch andere Organe an dieser Synthese beteiligt zu sein.

Die Hippursäure kristallisiert in farblosen langen prismatischen halbdurchsichtigen Nadeln, ist in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem. Beim Erhitzen sublimiert die Hippursäure bei 187° und bildet einen roten Rückstand. Die sublimierten Produkte sind Benzoesäure, Benzonitril und Blausäure. Aus dem Harn wird sie durch Fällen mit Salzsäure und Extrahieren mit Essigäther gewonnen, mit 30% Salzsäure gespalten und aus dem Stickstoff des Glykokolls die Hippursäure berechnet.

8h) Phenacetursäure. In ähnlicher Weise wie Benzoesäure mit Glykokoll gepaart als Hippursäure ausgeschieden wird, koppelt sich Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.COOH$ mit Glykokoll zusammen und kommt als Phenacetursäure $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$ zur Ausscheidung. Sie findet sich

in großer Menge (0,8 g im Liter) im Pferdeharn, kommt aber auch im Menschenharn vor. Sie stammt aus der bei der Eiweißfäulnis im Darm entstehenden Phenylessigsäure. Sie gleicht in ihrem Verhalten der Hippursäure.

8i) Gepaarte Säuren. *a*) Gepaarte Schwefelsäuren = Aetherschwefelsäuren. Im Darm finden außer den Spaltungen der Nahrungsstoffe durch Fermente noch mehr oder minder starke Fäulnisprozesse unter dem Einflusse der Fäulnisbakterien statt. Aus dem aromatischen Bestandteile der Eiweißstoffe werden eine Reihe von Abbauprodukten gebildet, wie Phenol, p-Kresol, Indol und Skatol und andere unbestimmter Konstitution. Die beiden letzteren werden zu Indoxyl und Skatoxyl oxydiert. Alle diese Stoffe werden resorbiert, gelangen ins Blut, werden mit Schwefelsäure, die aus dem Schwefel des Eiweißes stammt, gepaart und gehen dann als Aetherschwefelsäuren in den Harn über. Die Paarung derselben erfolgt nach den Untersuchungen von Baumann zum großen Teil in der Leber (vgl. den Artikel „Leber"), vielleicht auch in der Niere und Lunge.

Zu derselben Gruppe gehören auch die in geringen Mengen im Menschenharn vorkommenden Brenzkatechinschwefelsäure und die Hydrochinonschwefelsäure, die nach Vergiftung mit Phenol auftritt.

Die Gesamtmengen der Aetherschwefelsäuren im Harn, die zum Teil an Basen gebunden sind, schwankt zwischen 0,094 bis 0,620 g. Die Angabe über die Mengen der Aetherschwefelsäuren schwanken so sehr, daß es nicht nur umnöglich ist, eine Mittelzahl anzugeben, sondern auch die obere und untere Grenze nur einigermaßen sicher zu fixieren.

αα) Phenol- und p-Kresolschwefelsäure. Phenolschwefelsäure $C_6H_5.SO_3H$ und p-Kresolschwefelsäure $C_6H_5.CH_3.SO_3H$ kommen als Alkalisalze im Harn vor. Die Menge der p-Kresolschwefelsäure ist im allgemeinen größer als die der Phenolschwefelsäure. Ihre Menge ist besonders groß im Pflanzenfresserharn (Pferdeharn). Auch nach Einnahme von Phenol und bei gewissen Krankheiten ist ihre Menge vermehrt. Sie entstammen der Eiweißfäulnis im Darm und wahrscheinlich dem Tyrosin. Man kann dieselbe nachweisen, indem man Pferdeharn mit Schwefelsäure destilliert und in dem Destillat die Millonsche Probe anstellt. Die Flüssigkeit färbt sich dann rosenrot. Mit Eisenchlorid färbt sich das Destillat blau und zwar mehr blauviolett, wenn Phenol überwiegt, mehr stahlblau, wenn das P-Kresol überwiegt. Bezüglich der quantitativen Bestimmung sei auf die Lehrbücher der Harnanalyse verwiesen.

ββ) Brenzkatechinschwefelsäure und Hydrochinonschwefelsäure. Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ findet sich regelmäßig in kleineren Mengen im Menschenharn, in größeren Mengen im Pferdeharn, entweder als solches oder als Aetherschwefelsäure. Es stammt aus der in Pflanzen vorkommenden Protokatechinsäure $(HO)_2C_6H_3COOH$, da die Säure bei reiner Fleischfütterung und auch bei Milchdiät fehlt. Sie kann aber auch von dem im Körper oxydierten Phenol herstammen.

Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ ist bis jetzt nur nach Gebrauch von Benzol und Phenol oder auch nach Eingabe von Hydrochinon selbst im Harn als Aetherschwefelsäure nachgewiesen. Von seinen Zersetzungsprodukten rührt die dunkle Farbe der „Karbolharne" her.

γγ) Indoxylschwefelsäure. Das Indoxyl, das als Indoxylschwefelsäure $C_8H_6N.O.SO_3H$ im Harn vorkommt, ist das Oxydationsprodukt des Indols. Das Indol entsteht im Darm durch Fäulnis aus dem Tryptophan (Indolaminopropionsäure. Vgl. den Artikel „Eiweißkörper"). Es wird resorbiert, zu Indoxyl oxydiert und mit Schwefelsäure gepaart. Das Alkalisalz wird Indikan genannt.

Die Indoxylmenge des Menschen (auf Indigo berechnet) schwankt zwischen 5 bis 20 mg pro Tag, im Pferdeharn ist die Menge 23 mal so groß. Bei Fleischkost ist die Menge vermehrt. Eine Vermehrung der Indikanausscheidung findet sich in pathologischem Zustande überall da, wo eine vermehrte Eiweißfäulnis auftritt; z. B. bei Typhus, Darmeinklemmungen, Cholera, Darmtuberkulose, bei Abszessen, Magenkrebs usw.

Der Nachweis des Indikans erfolgt in der Weise, daß man durch konzentrierte Salzsäure das Indikan spaltet, das freigewordene Indoxyl durch Oxydationsmittel zu Indigblau oxydiert und dasselbe mit Chloroform ausschüttelt. Man kann entweder nach Jaffé frisch bereitete Chlorkalklösung oder nach Obermayer Eisenchlorid oder konzentrierte Salperetsäure benutzen. Es kommt häufig vor, daß unter dem Einfluß von Bakterien das indoxylschwefelsaure Kali in der Blase oder im entleerten Harn schon zersetzt und oxydiert wird. Man sieht dann einen rotschillernden Ueberzug auf dem Harn oder manchmal blaue Kristalle (Indigurie).

δδ) Skatoxylschwefelsäure. Nach Fütterung mit Skatol konnte Brieger skatoxylschwefelsaures Kali im Harn nachweisen. Ob aber im normalen Harn Skatoxylschwefelsäure oder andere Skatoxylderivate vorkommen, ist noch nicht sichergestellt.

β) Gepaarte Glukuronsäuren. Außer an Schwefelsäure werden auch die bei der Darmfäulnis entstehenden aromatischen

Gruppen an Glukuronsäure gepaart und werden als solche im Harn ausgeschieden. Die Glukuronsäure, das erste Oxydationsprodukt des Traubenzuckers wird im allgemeinen weiter oxydiert, nur wenn aromatische Stoffe im Körper vorhanden sind, wird sie an solche gepaart, nicht weiter zersetzt und im Harn ausgeschieden. Auch Kampfer, Chloral, Thymol, Naphtol paaren sich mit Glukuronsäure und in diesem Falle ist die Glukuronsäureausscheidung bedeutend vermehrt. Die Glukuronsäure ist der Bestandteil des Harns, der die Linksdrehung desselben veranlaßt.

8k) Aromatische Oxysäuren. Bei der Darmfäulnis entstehen aus dem aromatischen Bestandteil des Eiweißes, dem Tyrosin, auch aromatische Oxysäuren als Zwischenprodukt und zwar die Paraoxyphenylessigsäure und die Paraoxyphenylpropionsäure. Ihre Menge ist sehr klein. Sie kommen entweder als solche im Harn vor oder auch an Schwefelsäure gebunden. Bei der Alkaptonurie kommt auch im Menschenharn die Homogentisinsäure (Dioxyphenylessigsäure) und die Uroleucinsäure (Dioxyphenylmilchsäure) bei akuter Leberatrophie die Oxymandelsäure, im Kaninchenharn Oxyhydroparacumarsäure, im Pferdeharn Gallussäure und im Hundeharn Kynurensäure (γ-Oxy-Chinolin-β-Carbonsäure) vor.

8l) Aminosäuren und Amine. Nach den heute vorliegenden Versuchsergebnissen läßt sich nicht mehr daran zweifeln, daß auch im normalen Harn Aminosäuren vorkommen. Mit Sicherheit ist nur das Vorkommen von Glykokoll nachgewiesen. In pathologischen Harnen hat man Leucin, Tyrosin, Histidin, Arginin und Cystin gefunden. Von Monaminen ist Methylamin, Trimethylamin, Cholin, Novain, von Diaminen Putrescin (Tetramethylendiamin) und Cadaverin (Pentamethylendiamin), von Guanidinabkömmlingen Methylguanidin und Dimethylguanidin festgestellt worden.

8m) Schwefelhaltige Verbindungen. Nach den Untersuchungen von Gescheidlen, Munk, Külz, Bruylant kommt im normalen Harn des Menschen und der Tiere Rhodanwasserstoff (CNSH) vor. Die Menge beträgt 0,003 bis 0,11 g im Liter. Methylmercaptan (CH_3-SH) ist von Nencki nach Spargelgenuß, von Rubner nach Genuß von Blumenkohl, Teltowerrüben und Rotkohl im Menschenharn aufgefunden worden. Aethylsulfid (C_2H_5-S-C_2H_5), eine widerlich riechende Substanz ist im Hundeharn nachgewiesen worden. Die Muttersubstanz dieser Körper soll nach den Untersuchungen von Neuberg und Grosser eine Diäthylmethylsulfiniumbase sein. In Spuren soll auch Taurocarbaminsäure und Chondroitinschwefelsäure vorkommen, ferner Cystin, das bei einer Stoffwechselerkrankung, der Cystinurie, in größeren Mengen entleert wird.

8n) S- und N-haltige Verbindungen unbekannter Konstitution. Im Harn sind neuerdings eine Reihe von Stoffen bekannt geworden, die stickstoff- und schwefelhaltig sind, die wahrscheinlich in Beziehung zum Eiweißstoffwechsel stehen, deren Konstitution aber vollständig unbekannt ist. Sie bilden einen Teil des sogenannten „neutralen" Schwefels.

Zu diesen Säuren, auch Proteinsäuren genannt, gehören die Antoxyproteinsäure, die Oxyproteinsäure, die Alloxyproteinsäure, die Uroferrinsäure, die stickstoffhaltige Säure unbekannter Konstitution von Hari una polypeptidartige Körper von Abderhalden und Pregl. Die verschiedenen Säuren sind besonders von Bodzinsky mit Gottlieb, Dombrowski und Panek, von Ginsberg und Gawinski untersucht worden. Sie bilden wasserlösliche, mit Alkohol fällbare Barytsalze und können durch Quecksilbersalze ausgefällt werden.

Ihre Menge im Harn ist nicht gering. Nach den Untersuchungen von Ginsberg fallen im Menschenharn ungefähr 3,1 bis 5% des Gesamtstickstoffs auf diese Proteinsäuren; im Hundeharn ungefähr 2%. Andere Untersuchungen von Gawinski ergaben beim Menschen bei einer Gesamtstickstoffausscheidung 10,5 bis 18,5 g N, eine Menge von Proteinsäure-N = 0,56 bis 1,26 g = 4,5 bis 6,8 % des Gesamt-N. Bei Milchkost sinkt dieser Anteil auf 2,9%. In pathologischen Fällen, Ikterus, Typhus, waren die Anteile 8,65% und 2,4 bis 14,7 des Gesamt-N.

8o) Harnfarbstoffe. Die typische Farbe des Harns wird durch eine Reihe von Farbstoffen bedingt, von denen der wichtigste das Urochrom ist. Außerdem kommen darin das Urobilin, das Hämatoporphyrin, das Uroerythrin und das Urorosein vor. Unter dem Einfluß von chemischen Agentien können ferner aus den verschiedensten Stoffen des Harns, ebenso durch Zersetzung des Harns unter den verschiedensten Bedingungen eine große Reihe von Farbstoffen entstehen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

α) Urochrom. Den typischen Harnfarbstoff, d. h. den Farbstoff, der die normale, gelbe bis braune Farbe bedingt, bezeichnet man mit dem Namen Urochrom. Von verschiedenen Forschern, Thudichum, Garrod, Kramm, Hohlweg, Salomon und Mansini ist das Urochrom aus dem Harn isoliert worden; aber die Angaben über Mengenverhältnisse im normalen Harn, die

Zusammensetzung und die Eigenschaften des Urochroms divergieren so sehr, daß wahrscheinlich der Körper bisher überhaupt noch nicht rein dargestellt ist.

Die Darstellung des Urochroms kann entweder dadurch geschehen, daß man den Harn nach Garrod mit Ammoniumsulfat sättigt, wobei das Urochrom in Lösung bleibt, und dieser Lösung durch absoluten Alkohol den Farbstoff entzieht oder daß man den Farbstoff nach Kramm mit Phenol unter gleichzeitiger Sättigung mit Ammoniumsulfat extrahiert, oder daß man den Farbstoff nach Mansini durch Tierkohle fixiert und die Tierkohle mit Eisessig extrahiert, wodurch der Farbstoff gelöst wird. Das Urochrom ist ein amorpher, gelber bis brauner Farbstoff. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Ammoniumsulfat, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Lösungen fluoreszieren nicht. Es hat kein charakteristisches Spektrum, es zeigt eine starke Lichtauslöschung der blauvioletten Strahlen, gibt im Ultraviolett keine Absorptionsstreifen. Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bei höherer Temperatur entstehen schwarze wasserunlösliche Körper (Uromelanine). Auch die Ansichten über die Entstehung des Urochroms variieren. Nach Garrod steht das Urochrom in naher chemischer Beziehung zum Urobilin, während Dombrowski dasselbe für ein Produkt des Eiweißabbaues hält, ebenso wie die Proteinsäuren.

β) Urobilin. Das Urobilin kommt nach den Untersuchungen von Saillet im normalen frisch entleerten Harn nicht vor, sondern nur eine Vorstufe desselben, das Urobilinogen, aus welchem Urobilin durch Einwirkung des Sonnenlichtes entsteht.

Das Urobilin ist amorph, nicht hygroskopisch, je nach der Darstellung braun bis rot. Es ist löslich in Alkohol, Amylalkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether und Essigäther.

Durch vollständige Sättigung mit Ammoniumsulfat kann es aus dem Harn gefällt werden. Die neutralen alkoholischen Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz. Die säurehaltigen, alkoholischen Lösungen fluoreszieren nicht. Die sauren und neutralen, alkoholischen Lösungen zeigen ein breites Absorptionsband zwischen b und F. Alkalische Lösungen zeigen einen etwas gegen das Rot gerückten, an b grenzenden Streifen, ungefähr in der Mitte zwischen E und F. Der Nachweis des Urobilins geschieht durch Extrahieren aus dem Harn, durch sein spektroskopisches Verhalten und durch die Fluoreszenzeigenschaft des ammoniakalischen Zinksalzes. Im normalen Harn ist seine Menge sehr gering, reichlicher im Harn von Fieberkranken, bei Lebercirrhose, bei ikterischen Krankheiten usw.

Man hatte behauptet, daß das Urobilin identisch sei mit verschiedenen Abkömmlingen der Gallenfarbstoffe, des Hämatins und des Hämatoporphyrins, aber diese Frage ist noch nicht entschieden. Nach den Analysen von Garrod und Hopkins ist eine Identität mit Hydrobilirubin ausgeschlossen. Es ist aber wahrscheinlich, daß das Urobilin aus dem Bilirubin im Darm entsteht. Jedenfalls sprechen eine Reihe von klinischen Tatsachen und Versuche von Fischler dafür.

γ) Uroerythrin. Bei der Ausscheidung der harnsauren Salze als Sedimentum lateritium nimmt dieser, wie schon erwähnt, durch Anlagerung von Farbstoff ein ziegelmehlartiges Aussehen an. Dieser Farbstoff ist das Uroerythrin. Im normalen Harn kommt es nur in geringer Menge vor, vermehrt ist er bei fieberhaften Erkrankungen, starkem Schwitzen, bei Leberstörungen usw. Uroerythrin besitzt eine rosarote Farbe, ist leicht löslich in Amylalkohol, durch welchen es auch aus dem Harn extrahiert werden kann. Die Lösung zeigt eine starke Absorption des Spektrums. Ueber die Entstehung ist nichts sicher bekannt. Manche halten es für ein Skatolderivat, andere bringen es in Beziehung zum Bilirubin.

δ) Urorosein. Urorosein kommt im Harn als Chromogen vor, d. h. nicht als solches, sondern in einer Vorstufe, aus der es durch gemäßigte Oxydation oder durch Spaltung entsteht. Bei Pflanzennahrung ist seine Menge größer als bei Eiweißnahrung. Besonders reichlich findet es sich im Kuhharn und im Menschenharn bei fieberhafter Erkrankung.

Aus dem Chromogen im Harn entsteht bei Zusatz von Säure bei gelinder Erwärmung die rote Farbe des Uroroseins. Durch Amylalkohol wird es leicht aufgenommen und seine alkoholische Lösung zeigt einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen D und E. Einige halten das Urorosein für identisch mit Skatolrot, andere halten die Indolessigsäure für das Chromogen des Uroroseins.

ε) Hämatoporphyrin. Hämatoporphyrin, ein Abkömmling des Hämatins, kommt im normalen Harn nur in ganz geringen Mengen vor, etwa 2 bis 10 mg pro Tag. In größerer Menge beobachtet man es besonders nach Trional- und Sulfonalvergiftung und bei fieberhaften Erkrankungen. Die Farbe des Harns ist dann dunkelweinrot. Der Nachweis geschieht durch sein spektroskopisches Verhalten. Saure Lösungen zeigen ein zweistreifiges Spektrum und zwar einen Streifen zwischen C und D nahe an D, einen zweiten dunkleren und breiteren in der Mitte zwischen D und E, der gelbwärts noch eine weiter-

gehende Absorption zeigt. Ueber die Entstehung der Hämatoporphynurie ist nicht sicheres bekannt. Es handelt sich wahrscheinlich um einen abnormen Abbau des Blutfarbstoffs, dessen Ursachen aber unbekannt sind.

8p) Organische Säuren. *α*) Oxalsäure. Oxalsäure kommt als normaler Bestandteil des Harns vor. Die Menge kann bis zu 20 mg in 24 Stunden steigen. Sie ist hauptsächlich an Calcium gebunden und erscheint häufig als Sediment in Briefkouvertform. Die Oxalsäure stammt zum Teil aus der Oxalsäure der Nahrung, die fast unverändert wieder ausgeschieden wird, zum Teil entsteht sie auch im Organismus, da sie auch im Harn vorhanden ist, wenn man oxalsäurefreie Nahrung verfüttert; aber über die Art und Weise dieser Bildung, ob die Oxalsäure aus Eiweiß oder Kohlehydraten entsteht oder in Beziehung zur Harnsäurebildung steht, darüber sind die Meinungen noch vollständig geteilt.

β) Bernsteinsäure. Bernsteinsäure findet sich normalerweise im Menschenharn, besonders nach Spargelgenuß und nach Asparaginzufuhr. Diese Angaben, die besonders durch Versuche von Meißner und Shephard gestützt sind, werden aber von anderer Seite, besonders von Salkowski, bestritten, so daß es weiterer Versuche zur Klärung dieser Frage bedarf.

γ) Milchsäure. Von den drei Modifikationen der Aethyliden-Milchsäure kommt im Harn die inaktive Gärungsmilchsäure und die optisch aktive d-Fleischmilchsäure vor.

Auch im normalen Menschenharn ist sie von Jerusalem in geringen Mengen gefunden; in größerer Menge erscheint sie darin, bei hochgradigem Sauerstoffmangel, Phosphorvergiftung, Lebererkrankungen, starker Muskelanstrengung, Trichinose. Nach Leberexstirpation bei Vögeln und Fröschen tritt Milchsäure auf, ebenso bei Hunden nach Unterbindung der Lebergefäße. Die Milchsäure wird aus dem Harn durch Extraktion mit Aether gewonnen und durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen.

δ) Flüchtige Fettsäuren. Nach den Untersuchungen von v. Jaksch, Rokitansky, Salkowski, Magnus-Levy enthält jeder Harn geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren 0,008 bis 0,06 g pro Tag und zwar Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure. Unter pathologischen Verhältnissen können diese Mengen verändert sein. Bei vorwiegender Mehlnahrung soll die Menge derselben steigen. Ebenso bilden sich bei der ammoniakalischen Gärung größere Mengen. Als Muttersubstanz kommen außer den Kohlehydraten auch Eiweißkörper und besonders Aminosäuren in Betracht, da aus letzteren durch Fäulnis alle Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Kapronsäure entstehen können.

8q) Acetonkörper. Unter Acetonkörpern versteht man eine Reihe von Körpern, die sich sowohl chemisch wie physiologisch sehr nahe stehen, im normalen Harn nur in sehr geringen Mengen vorkommen, dagegen bei Erkrankungen, besonders bei der Zuckerkrankheit (Diabetes mellitus) in schweren Fällen in großen Quantitäten erscheinen und prognostisch von großer Bedeutung sind. Es sind dies die *β*-Oxybuttersäure $CH_3.CH.OH.CH_2.COOH$, welche durch Oxydation leicht in die Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2 COOH$ und letztere durch CO_2 Abspaltung, in Aceton $CH_3.CO.CH_3$ übergeht. Die Menge der Acetonkörper im normalen Harn beträgt nach v. Jaksch 0,01 g. Die höchst beobachtete Menge beim Diabetes betrug 56,8 g pro Tag. Beim gesunden Menschen kann ebenfalls die Acetonkörperausscheidung steigen, wenn in der Zusammensetzung der Nahrung ein Mangel an Kohlehydraten eintritt, also bei absoluter Kohlehydratentziehung, im Hunger und bei Erkrankungen, wenn die Kohlehydrate in dem Organismus nicht weiter oxydiert werden. Auch bei anderen Omnivoren tritt dieselbe Erscheinung auf. Als Muttersubstanzen der Acetonkörper kommen nach den neueren Untersuchungen im wesentlichen die Fette in Betracht und zwar die Fettsäuren derselben, speziell die Buttersäure, während das Glycerin an der Acetonkörperbildung unbeteiligt bleibt. Aber Untersuchungen von Embden und seinen Mitarbeitern, von Baer und Blum und von Anderen haben gezeigt, daß auch aus Eiweiß, wenigstens aus Spaltungsprodukten desselben, Acetonkörper entstehen können. Und zwar haben sie durch Versuche an der überlebenden Leber bewiesen, daß die Leber der Ort für die Acetonbildung ist und daß außer aus Buttersäure und *β*-Oxybuttersäure sich auch Leucin, Tyrosin, Phenylalanin und andere aromatische Stoffe an der Acetonbildung beteiligen können. Aber es müssen außer Eiweiß und seinen Spaltungsprodukten noch andere Stoffe an der Acetonkörperbildung Anteil haben, weil Fälle bekannt sind, wo die Acetonkörperausscheidung größer ist als die Gesamtmenge des umgesetzten Eiweißes.

Der Nachweis des Acetons geschieht durch die Liebensche Jodoformprobe, indem man den Harn destilliert und im Destillat mit konzentrierter NaOH und Jodjodkalium eine Jodoformbildung erhält, die durch ihren Geruch und ihre Kristallform nachzuweisen ist. Nach Gunning stellt man die Probe besser mit Ammoniak und einigen Tropfen alkoholischer Jodtinktur an, um eine Verwechselung des Acetons mit Alkohol und Aldehyd zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung

geschieht durch Destillation des Harns und Bestimmung des Acetons nach Huppert-Messinger.

Acetessigsäure gibt mit Eisenchlorid eine bordeauxrote Farbe. Wenn die Reaktion undeutlich ist, filtriert man vom Eisenphosphat-Niederschlag ab.

β-Oxybuttersäure kommt nur vor, wenn die Eisenchloridreaktion positiv ausgefallen ist. Man bestimmt dieselbe nach ihrer Isolierung durch ihre spezifische Drehung (links).

8r) Eiweiß, Fett und Kohlehydrate. α) Eiweiß. Es besteht kein Zweifel daran, daß unter normalen Verhältnissen geringe Mengen von Eiweiß in jedem Harn vorkommen, die sich zwar mit den gewöhnlichen Eiweißreaktionen nicht nachweisen lassen, sondern zu deren Nachweis der Harn erst besonderer Behandlung bedarf. Die Menge beträgt nach Mörner 36 mg im Mittel pro Liter Harn. Außerdem kommt es unter den verschiedensten Bedingungen, auch unter physiologischen Verhältnissen, zu einer abnormen Durchlässigkeit der Nieren für Eiweiß und Auftreten desselben im Harn (physiologische Albuminurie, transitorische Albuminurie).

Eiweiß kann nach größeren Muskelanstrengungen, Zufuhr großer Mengen von Eiweiß, nach kaltem Baden usw. im Harn auftreten.

Die Eiweißstoffe sind gewöhnlich Albumin und Globulin. Es kommen aber auch Albumosen, Peptone, Nukleoalbumine, besonders unter pathologischen Verhältnissen, vor. Der Nachweis des Eiweißes im Harn geschieht durch die Kochprobe oder die Hellersche Ringprobe, oder die Probe mit Essigsäure und Ferrocyankalium, die quantitative Bestimmung mit dem Esbachschen Albuminometer, welches auf der Fällung des Eiweißes durch Pikrinsäure beruht (vgl. den Artikel „Eiweißkörper").

β) Fett. Nach den Untersuchungen von Reale, Giurama und Lusibelli läßt sich im normalen menschlichen Harn das Vorhandensein von ätherlöslichen Substanzen nachweisen. Sie erhielten in 24 Stunden 0,44 g Aetherextrakt (physiologische Lipurie). Ferner hat Mörner darauf aufmerksam gemacht, daß im normalen Menschenharn hochmolekulare Fettsäuren enthalten sind. Hybinette hat in 10 l den Gehalt an hochmolekularen Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) zu 0,0165 bis 0,25 g bestimmt. Kakiuchi hat die Versuche Hybinettes mit der besten, jetzt bekannten Methode der Fettbestimmung von Kumagawa-Suto nachgeprüft und in 10 l Harn 0,024 g hochmolekulare Fettsäuren gefunden. Auf Veranlassung Kakiuchis hat kürzlich Sakaguchi (Biochemische Zeitschr. Bd. 48 S. 1, 1913) mit dessen Methode eine ausführliche Untersuchung über die Fettausscheidung im normalen und pathologischen Harn ausgeführt. Er hat zunächst die Fettausscheidung während längerer Zeit hindurch im 24stündigen Harn von 5 Praktikanten des Laboratoriums bestimmt und erhielt dabei folgende Werte:

Nr.	Untersuchungstage	Fettgehalt in 24 Stunden		
		Maximum	Minimum	Mittel
1	8	0,0075	0,0126	0,0144
2	5	0,0143	0,0032	0,0092
3	4	0,0049	0,0034	0,0044
4	4	0,0096	0,0053	0,0076
5	4	0,0090	0,0025	0,0068
			Mittel	0,0085

Die Menge der täglichen Fettausscheidung zeigt nicht nur große individuelle Schwankungen, sondern auch für ein und dieselbe Versuchsperson starke Tagesschwankungen.

Bei Tieren und Menschen kann es aber nach abnormer Fettfütterung oder subkutaner Fettzufuhr zu einer vermehrten Ausscheidung von Fett kommen, so daß Fettaugen oder Fettpartikelchen auf dem Harn schwimmen. Schöndorff fand bei Fütterung eines Hundes mit 300 g Schweineschmalz pro Tag 0,126 g Fett im Harn. Sakaguchi fand im Selbstversuche bei einer Fettaufnahme von 223 bis 254 g pro Tag eine maximale Fettausscheidung von 0,034 g in 24 Stunden, während normalerweise bei einer Fettaufnahme von 17 bis 25 g der Fettgehalt des Harns im Mittel 0,0109 g in 24 Stunden betrug. Unter pathologischen Verhältnissen bei Chylurie, einer Tropenkrankheit, die durch einen Parasiten, Filaria sanguinis, hervorgerufen wird, bei Lipämie, erhöhtem Fettgehalt des Blutes, bei fettigem Zerfall von Geweben kann es zu einer starken Ausscheidung von Fett im Harn kommen, bei Chylurie fand z. B. Kakiuchi 0,423 g hochmolekulare Fettsäuren in 100 ccm Harn. Sakaguchi hat auch in pathologischen Fällen die Fettausscheidung untersucht. Bei Nierenerkrankungen war manchmal ein vermehrter Fettgehalt des Harns zu beobachten, manchmal auch nicht. Bei Zuckerharn, Tuberkulose der Lungen, Ikterus und Lebercirrhose konnte er keine deutliche Vermehrung der Fettausscheidung nachweisen, ebensowenig bei Knochenbrüchen und Knochenresektionen, während Scriba behauptet, daß nach jedem Knochenbruch und jeder Knochenresektion Fett im Harn auftrete.

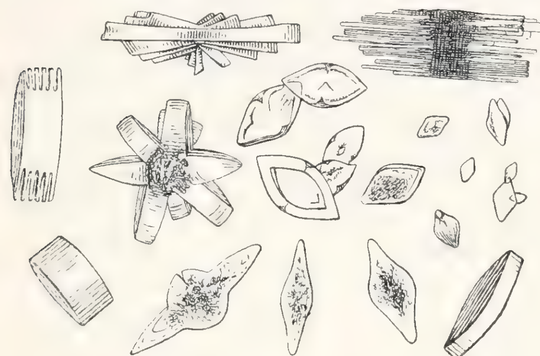
γ) Kohlehydrate. Es gilt heute als sicher erwiesen, daß der normale Harn Spuren von Traubenzucker enthält.

Eine große Reihe von Forschern hat diese Tatsache festgestellt. Kürzlich hat Schöndorff mit einer sehr empfindlichen Methode im normalen Harn von Studenten, Dienern Assistenten 0,0105 bis 0,0274%, im Harn von Soldaten, die eine große Menge von Kohlehydraten (800 g) erhalten bis zu 0,1% gefunden. Unter pathologischen Verhältnissen (Diabetes) ist die Zuckermenge ganz kolossal gesteigert (vgl. den Artikel „Leber").

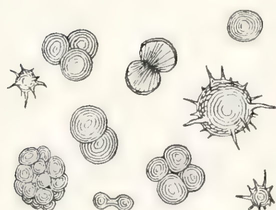
8s) Fermente. Von Fermenten sind bis jetzt Pepsin, Labzymogen, Trypsin und diastatisches Ferment nachgewiesen. Man nahm früher an, daß es sich bei den Fermenten des Harns um solche handelt, die nach Ausübung ihrer Funktion im Verdauungskanal rückresorbiert und dann im Harn ausgeschieden werden, man erörtert heute aber auch die Möglichkeit, daß dieselben am Ort ihrer Bildung ins Blut gelangen und dann durch die Nieren sezerniert werden.

9. **Harnsedimente und Harnkonkremente.** Bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften des Harns haben wir gesehen, daß normaler saurer Harn im frischen Zustande klar ist. Alkalischer Harn ist trübe und kann Sedimente absetzen. Wenn frisch gelassener saurer Harn erkaltet, so können auch bei sauer Reaktion Harnsäure in Drusen oder in Wetzstein- oder Tonnenform, saures harnsaures Natrium als kristallinisches Pulver, oxalsaurer Kalk (Briefkuvertform) sich ausscheiden. Im alkalischen Harn kommen als Sedimente hauptsächlich saures harnsaures Ammonium in braunen Kugeln oder morgensternartig, phosphorsaurer Kalk als kristallinisches Pulver, Ammoniummagnesiumphosphat (Tripelphosphat) in Sargdeckelform vor (Fig. 3).

Unter pathologischen Verhältnissen können die Sedimente schon in der Blase und in den Harnwegen ausfallen und zur Bildung von Harnkonkrementen (Blasensteinen) Veranlassung geben. Auf die organisierten Sedimente, die bei Nierenkrankheiten auftreten, kann hier nicht eingegangen werden.


Harnsäurekristalle.


Oxalsaurer Kalk.


Saures harnsaures Ammonium.

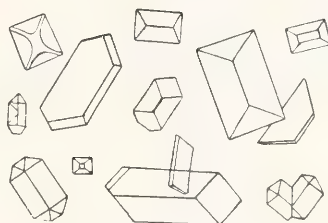

Ammonium-Magnesiumphosphat.

Fig. 3. Harnsedimente.

10. **Pathologische Harnbestandteile.** Es ist nicht möglich hier alle die Körper anzuführen, die nach Zufuhr von Arzneimitteln oder von anderen Körpern im Harn auftreten, in dieser Beziehung muß auf die ausführlichen Handbücher der Harnanalyse verwiesen werden, hier sollen nur die wichtigsten besprochen werden.

10a) Eiweiß. Der normalerweise nur in Spuren vorkommende Eiweißgehalt des Harns kann bei einer Reihe von Krankheiten, besonders Nierenerkrankungen, bedeutend gesteigert sein. Es handelt sich meistens um Albumin und Globulin, zuweilen treten auch Albumosen und Peptone auf. Die Menge ist

meistens kleiner als 5 p. m., sie kann aber auch größer sein bis zu 10 p. m., ja es sind sogar Fälle von 80 p. m. beobachtet worden. Eine besondere Bedeutung hat der Bence-Jonessche Eiweißkörper, der bei Knochenmarkerkrankungen, bei Osteomalacie sowie bei Leukämie im Harn gefunden ist.

10b) Blut und Blutfarbstoffe. Bei Blutungen aus den Harnwegen kann mit dem Harn Blut mit noch unveränderten Erythrocyten ausgeschieden werden, die sich im Sediment des Harns nachweisen lassen. Von dieser Hämaturie unterscheidet man die Hämoglobinurie, bei der der Blutfarbstoff in Lösung (Methämoglobin) zur Ausscheidung gelangt, und unveränderte Blutkörperchen nicht mehr vorhanden sind. Die Hämoglobinurie ist nach schweren Infektionen, nach schweren Verbrennungen, nach Injektion artfremden Blutes, nach Vergiftungen mit Arsen beobachtet worden. Bei der Hämoglobinurie beobachtet man manchmal ein Sediment, welches die ausgelaugten Stromata der roten Blutkörperchen enthält. Zuweilen kommt im Harn auch Hämatin und Hämatoporphyrin vor.

Der Nachweis des Blutes und des Hämoglobins erfolgt entweder mikroskopisch durch den Nachweis der roten Blutkörperchen, chemisch durch den Nachweis des Eiweißes des Blutes, oder durch die Darstellung der Teichmannschen Häminkristalle, oder spektroskopisch durch den Nachweis der für Hämoglobin typischen Absorptionsstreifen (vgl. den Artikel „Blut“).

10c) Galle und Gallenbestandteile. Wie in dem Artikel „Leber“ auseinandergesetzt ist, kommt es in pathologischen Fällen zu einer Rückresorption von Galle, Uebertritt derselben in die Lymph- und Blutbahn und zur Ausscheidung ihrer Bestandteile, der Gallenfarbstoffe und Gallensäuren, durch den Harn (Ikterus). Der ikterische Harn sieht tief braun aus und sein Schaum ist zitronengelb. Die Gallenfarbstoffe werden durch die Gmelinsche, die Gallensäuren durch die Pettenkofersche Reaktion darin nachgewiesen.

10d) Kohlehydrate. Normalerweise kommt, wie wir oben gesehen haben, Traubenzucker nur in Spuren im Harn vor. Bei Erkrankungen, besonders der Zuckerkrankheit, kann seine Menge ganz ungeheuer gesteigert sein bis zu 1000 g und darüber. Ueber die verschiedenen Formen von Diabetes, über die Herkunft des ausgeschiedenen Zuckers vgl. den Artikel „Leber“.

Sowohl zum qualitativen wie zum quantitativen Nachweis werden die Haupteigenschaften des Traubenzuckers benutzt, die er wie alle Monosaccharide besitzt.

1. Er reduziert Metalloxyde.
2. Er ist durch Hefe vergärbar.
3. Er dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.
4. Er bildet mit Phenylhydrazin charakteristische, durch ihre Farbe und Kristallform ausgezeichnete Verbindungen (Glukosazon).

Zum qualitativen Nachweis dient von den Reduktionsproben hauptsächlich die Trommersche Probe in der Modifikation von Worm-Müller und die Nylandersche Probe, ferner die Gärprobe und die Phenylhydrazinprobe.

Quantitativ wird der Zucker im Harn am einfachsten durch den Polarisationsapparat bestimmt. Es gibt auch Methoden die, wie die Fehlingsche, die Bangsche und die Bertrandsche die Eigenschaft des Traubenzuckers, alkalische Kupfersulfatlösung zu rotem Kupferoxydul zu reduzieren, oder die Gärfähigkeit desselben (Gärungsröhrchen) zum quantitativen Nachweis des Harnzuckers benutzt haben. Außer dem Traubenzucker sind im Harn von anderen Kohlehydraten folgende nachgewiesen: Fruktose (Lävulose) bei der Lävulosurie, Milchzucker im Harn von Wöchnerinnen bei Milchstauung, auch im Harn von Säuglingen bei Verdauungsstörungen, Maltose im diabetischen Harn, Pentosen (Arabinose) bei Pentosurie, Inosit bei Diabetes und Polyurie, ferner tierisches Gummi, Glykogen.

Literatur. ***C. Neuberg,*** *Der Harn sowie die übrigen Ausscheidungen und Körperflüssigkeiten von Mensch und Tier. 2 Bände. Berlin 1911.* — ***Neubauer-Huppert,*** *Analyse des Harns. 11. Aufl., 2 Bände. Wiesbaden 1910 und 1913.* — ***E. Spaeth,*** *Untersuchung des Harns. Leipzig 1912, 4. Aufl.* — ***Nagels*** *Handbuch der Physiologie. Band 2, Kapitel Harn und Harnausscheidung.* — ***Oppenheimers*** *Handbuch der Biochemie. Band* III, *Teil I. Kapitel Tätigkeit der Niere und Harnbestandteile.* — ***O. Hammarsten,*** *Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wiesbaden 1910, 7. Aufl. Kapitel Harn.*

B. Schöndorff.

Härte und Härteprüfung.

1. Die mineralogische Härteprüfung. 2. Die absolute Härte nach Hertz. 3. Die technische Härteprüfung. 4. Beziehungen der Härte zu anderen mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften: a) Beziehungen zur Festigkeit und Fließgrenze; b) Abhängigkeit der Härte von den kristallinischen Richtungen; c) Abhängigkeit von Temperatur; d) Beziehungen zu chemischen Größen.

1. Die mineralogische Härteprüfung. Unter Härte versteht man schlechthin die

Widerstandsfähigkeit gegen Eindringen eines fremden Körpers. In der mineralogischen Praxis werden zwei Körper am einfachsten dadurch an Härte verglichen, daß man mit scharfen Ecken oder Spitzen des einen Körpers den anderen zu „ritzen" versucht. Der Körper, der an der Oberfläche des anderen einen Ritz erzeugt, wird als der härtere bezeichnet. Durch die Ritzprobe vermag man die Mineralien nach ihrer Härte zu ordnen; man hat in dieser Weise eine sogenannte „Härteskala" aufgestellt, d. h. eine Reihe bekannter Mineralien, die beim Vergleich mit anderen als Normalkörper dienen. Die am meisten verbreitete Mohssche Härteskala enthält folgende zehn Mineralien:

1. Talk,
2. Gips,
3. Kalkspat,
4. Flußspat,
5. Apatit,
6. Feldspat,
7. Quarz,
8. Topas,
9. Korund,
10. Diamant.

Die Härte eines beliebigen Körpers wird nun in der Weise geprüft, daß man sie durch Ritzproben zwischen zwei Glieder der Härteskala einreiht; als „Härtezahl" wird dann entweder die Ordnungszahl der betreffenden Stufe angegeben oder der Mittelwert der Ordnungszahlen der beiden Normalkörper, zwischen welche der betreffende Körper gehört. So hat Glas die Härtezahl 6.5 da Glas Feldspat ritzt, aber vom Quarz selbst geritzt wird.

Die zu den ersten beiden Härtestufen gehörenden Körper sind dadurch leicht erkennbar, daß sie mit dem Fingernagel ritzbar sind. Ein eiserner Nagel ritzt die ersten vier Glieder der Skala, die letzten vier ritzen — wie schon erwähnt wurde — eine Glasscheibe. Korund und Diamant sind geeignet, das Glas zu schneiden. Die Härtezahlen über 6 kann man auch dadurch erkennen, daß die betreffenden Körper vor dem Stahl funken.

Der Vergleich mit der Härteskala liefert kein quantitatives Maß für die Härte, sondern nur eine Reihenfolge der verschiedenen Stoffe, geordnet nach ihrer Härte. Zur quantitativen Härtemessung wurde das Ritzverfahren zuerst von Seebeck (1833) ausgebildet, durch Konstruktion des sogenannten Sklerometers (Fig. 1). Bei diesem Apparat wird stets dieselbe Spitze (aus Diamant oder glashartem Stahl) zur Erzeugung des Ritzes benutzt, und zwar unter einer, der Messung zugänglichen Belastung, während der Probekörper an einem kleinen Wagen unter der Spitze vorbeigeschoben wird. Als Maß der Härte kann man die Belastung ansehen, die nötig ist um einen Ritz (eventuell von bestimmter Tiefe) zu erzeugen oder aber man hält die Belastung konstant und mißt die Ritztiefe oder die Ritzbreite.[1])

Außer des Ritzverfahrens benutzen die Mineralogen zuweilen auch andere Verfahren um ein Maß für die Härte zu gewinnen. So ist es vorgeschlagen worden, den Probekörper durch ein mit bestimmter Kraft angepreßtes rotierendes Scheibchen abzuschleifen und die Härte nach dem durch gewisse Anzahl von Umdrehungen erzielten Gewichtsverlust zu beurteilen. Andere Experimentatoren pressen die Diamantspitze unter gewisser Belastung in den Probekörper ein und messen die Eindringungstiefe oder die Belastung, die zur Erzielung einer bestimmten Tiefe notwendig ist.

2. Die absolute Härte nach Hertz. H. Hertz war der erste, der den Vorgang

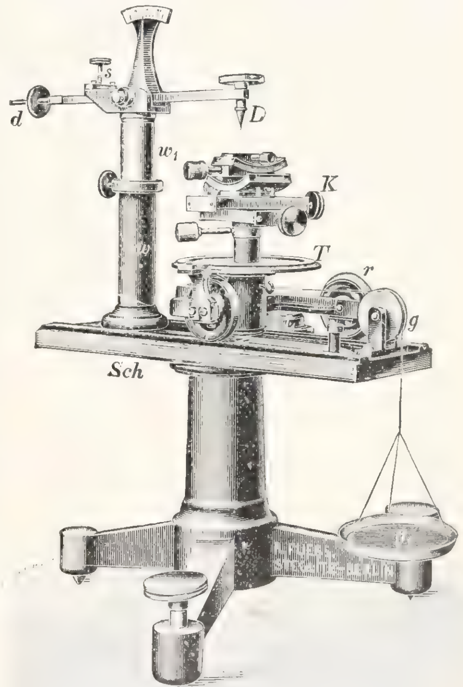


Fig. 1.

beim gegenseitigen Eindringen fester Körper auf Grund der Elastizitätslehre näher unter-

[1]) Es wurde auch versucht, das Ritzverfahren für Metalle in die Technik einzuführen, doch wurde es durch die Kugeldruckprobe (s. unter 3) verdrängt.

suchte. Namentlich ist es ihm gelungen die Abhängigkeit der Größe der Druckfläche von den Krümmungsverhältnissen der sich berührenden Körper und von der Belastung abzuleiten (vgl. den Artikel „Elastizität“). Nun lag die Idee nahe, die Härte, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen Eindringen durch den mittleren Druck auf die Druckfläche (Belastung, bezogen auf die Flächeneinheit der Druckfläche) zu messen bei der Belastung, die bei Zusammenpressen der beiden Körper den ersten Riß zur Folge hat, etwa so wie die Zugfestigkeit, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen Zerreißen durch die Spannung (Belastung auf die Flächeneinheit des Querschnittes) gemessen wird, die im Moment des Zerreißens erreicht wird. Hertz schlug vor zwei Kugeln oder eine Kugel und eine ebene Fläche — beide aus dem zu untersuchenden Stoff — als Probekörper zu benützen, so daß beim Versuch überhaupt kein fremder Körper benutzt wird, der zum Vergleich herangezogen oder als Normalkörper dienen müßte. Man kann daher die von Hertz vorgeschlagene Größe im Gegenteil zu der mineralogischen „relativen“ Härtezahl als „absolutes Maß“ der Härte ansprechen.

Die erste Schwierigkeit, die der Einführung der absoluten Härtemessung sich entgegenstellt, besteht darin, daß durch das Zusammenpressen ein Riß nur bei spröden Stoffen entsteht; bei plastischen und zähen Materialien (vgl. den Artikel „Festigkeit“) wird ein bleibender Eindruck ohne Riß erzielt. Die Härtezahl müßte also durch jenen Wert des mittleren Druckes zu messen sein, der zuerst bleibende Aenderungen hervorruft. Nun ist dies bereits bei sehr kleinen Belastungen der Fall, so daß die Bestimmung dieser Grenzbelastung sehr schwer ist. Aber auch bei spröden Stoffen erwies sich das Kriterium der ersten Rißbildung nicht als genügend sichere Grundlage zu einem praktischen Meßverfahren. Die von Hertz vorgeschlagene Härtezahl, der mittlere Druck im Moment des Bruchs (d. h. die durch die Druckfläche dividierte Belastung, die eine gefährliche Zugspannung am Rande der Druckfläche zur Folge hat) sollte nach der Theorie unabhängig sein von der Krümmung der beiden Kugeln. Nun fanden einige Autoren (Stribeck und Schwinning) diese Regel gut bestätigt, dagegen fand Auerbach[1]), daß die Hertzsche Härtezahl — bei Berührung einer Kugel mit einer Ebene — mit der dritten Wurzel des Krümmungshalbmessers umgekehrt proportional ist. Diese Schwierigkeiten hatten zur Folge, daß das Hertzsche Verfahren in der Härteprüfung sich nicht sehr eingebürgert hat, allerdings sind sämtliche neuere Härteprüfungsmethoden der Technik durch die Hertzschen Untersuchungen angeregt worden.

[1]) Zur Technik der absoluten Härteprüfung — wie sie durch Auerbach ausgebildet wurde — sei bemerkt, daß man bei durchsichtigen Körpern am besten eine Kugellinse als Probekörper und gleichzeitig durch die Linse mittels eines Mikroskops die Rißbildung beobachten kann.

3. Technische Härteprüfung. Föppl und Schwerdt modifizierten den Hertzschen Vorschlag zur Härteprüfung dadurch, daß sie die Kugeln durch zwei gleiche quergelegte Zylinder ersetzt haben, da diese praktisch leichter herzustellen sind. Am meisten hat jedoch die von Brinell eingeführte Methode der „Kugeldruckprobe“ Anklang gefunden. Diese unterscheidet sich von der Hertzschen Anordnung gerade in den zwei von Hertz als wesentlich betrachteten Punkten: erstens verzichtet man darauf, zwei Probekörper aus demselben Material gegeneinander zu pressen, sondern man greift auf die Vergleichsmethode zurück, indem man den einen Körper stets durch dieselbe harte Kugel (zumeist aus gehärtetem Stahl) ersetzt, zweitens mißt man nicht die Elastizitätsgrenze oder Bruchgrenze, sondern die bleibende Druckfläche, die durch eine bestimmte feste Belastung erzeugt wird (Fig. 2). Man verzichtet somit auf die theoretischen Vorteile der absoluten Härtemessung um eine praktisch bequeme Methode zu erhalten.

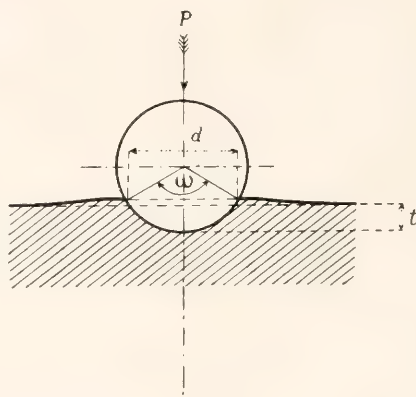


Fig. 2.

Praktisch wird die Kugeldruckprobe in der Weise ausgeführt, daß die gehärtete Stahlkugel durch die Festigkeitsmaschine in eine eben polierte Fläche des Probekörpers eingepreßt und nach Entfernung der Belastung der Durchmesser des Druckkreises mittels eines Maßstabs oder mikroskopischen Komparators gemessen wird. In neuerer Zeit sind eigene kleine Härteprüfungsmaschinen konstruiert worden (Martens),

bei denen die bestimmte feste Belastung (zumeist 3000 kg) automatisch eingestellt wird. Die Härteprüfung wird in dieser Weise meistens bei Metallen durchgeführt.

Eine Modifikation der Kugeldruckprobe besteht darin, daß die Kugel nicht durch allmählich steigende Belastung, sondern stoßweise — etwa durch ein fallendes Gewicht — eingedrückt wird. Nach einem anderen Vorschlag (Ludwik) wird die Kugel durch einen Kegel ersetzt (zumeist mit 90^0 Oeffnung); dies hat der Kugelprobe gegenüber den Vorteil, daß bei fortschreitender Belastung die geometrische Aehnlichkeit bewahrt bleibt.

4. Beziehungen der Härte zu mechanischen, physikalischen, chemischen Eigenschaften. 4a) Beziehungen zur Festigkeit und Fließgrenze. Brinell hoffte bei Einführung seines Verfahrens die kostspieligen Festigkeitsversuche an eigens dazu hergestellten Probestäben durch die Härteprüfung ersetzen zu können, die nur die Herstellung einer ebenen Fläche an dem zu prüfenden Körper benötigt. Er nahm auf Grund seiner ersten Versuche an, daß die „Härtezahl“, d. h. die auf die Flächeneinheit bezogene Belastung, falls sie bei verschiedenen Stoffen in genau derselben Weise bestimmt wird, proportional ist der Zugfestigkeit oder der Zugelastizitätsgrenze (Fließgrenze). Genauere Versuche zeigten, daß diese Regel höchstens in ganz roher Annäherung besteht, etwa in der Weise, daß Stoffe mit höherer Härtezahl im allgemeinen höhere Fließgrenzen besitzen. Dagegen besteht eine nahe Beziehung zwischen Fließgrenze und Härte in verschiedenen Zuständen desselben Materials, falls seine Fließgrenze durch bleibende Beanspruchung erhöht wurde. Hierüber hat A. Kürth die genauesten Untersuchungen durchgeführt. Er charakterisiert das Material nicht durch eine einzige „Härtezahl“, sondern durch den gesamten Verlauf der Beziehung zwischen Belastung und Eindruckdurchmesser, durch die „Härtekurve“. Diese kann nach E. Meyers Vorschlag durch die empirische Formel

$$P = ad^n$$

(P Belastung, d Durchmesser des Druckkreises) dargestellt werden. Bildet man daraus die Härtezahl

$$H = \frac{P}{\frac{d^2\pi}{4}} = \frac{4}{\pi} ad^{n-2}$$

so ist die Konstante a zunächst noch von dem Durchmesser D der Kugel abhängig. Um diesen Einfluß auszuschalten schreiben wir

$$H = \alpha\left(\frac{d}{D}\right)^{n-2}$$

wobei nun n und α nur vom Material abhängen. Kürth fand nun, daß die Konstante α (d. h. die Härte bei demselben Verhältnis $\frac{d}{D}$) sehr genau mit der Streckgrenze proportional ist. Der Exponent n ändert sich auch etwas mit der Erhöhung der Streckgrenze und zwar nähert er sich dem Werte 2, so daß schließlich die Härte von der Eindrucktiefe unabhängig wird.

Aus diesen Versuchen sieht man, daß die Härteprüfung besonders geeignet ist, vorangegangene Beanspruchungen, Inhomogeneitäten am Material nachzuweisen.

4b) Abhängigkeit der Härte von den kristallinischen Richtungen. Kristalle zeigen an kristallinisch verschiedenen Flächen im allgemeinen sehr verschiedene Härte; da die Messungen zumeist mit dem Ritzverfahren mittels Sklerometers gemacht werden, hängt außerdem die Härte an derselben Fläche von der Ritzrichtung ab. Sehr ausführliche Messungen hat darüber Exner veranstaltet. Danach zeigen sich wesentliche Härteunterschiede nur an gut spaltbaren Mineralien, die Härte hat ein Minimum auf den Spaltflächen, ein Maximum an den zu diesen senkrechten Flächen. Auf einer und derselben Fläche erhält man die größte Härte durch Ritzen quer zu einem Spaltriß, die kleinste in der Richtung der Spaltlinie. Die Abhängigkeit der Härte von der Richtung wird durch rosettenartige „Härtekurven“ dargestellt.

4c) Abhängigkeit von der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Härte im allgemeinen ab. Bei Eisen und seinen Legierungen können durch Temperaturänderung und Wärmebehandlung sprungweise Härteänderungen auftreten, infolge Umwandlung in andere Modifikationen. A. Kürth hat die Abhängigkeit der Druckhärte von der Temperatur bei einigen reinen Metallen untersucht und fand eine lineare Abnahme, die durch Extrapolation für die Schmelztemperatur die Härte Null liefern würde.

4d) Beziehungen zu chemischen Größen. Es ist öfters behauptet worden (zuerst von Bottone [1873]), daß die Härte verschiedener Elemente proportional sei der „Atomkonzentration“, d. h. der Anzahl der Atome in demselben Volumen. Benedicks hat das Gesetz auf Legierungen ausgedehnt, indem er fand, daß die Härte der Legierungen in derselben Weise von der Atomkonzentration der Beimenge abhängt, wie der osmotische Druck von der Molekularkonzentration einer flüssigen Lösung. Es ist jedoch die Proportionalität mit der Atomkonzentration schon deshalb höchstens als angenäherte Regel zu betrachten, da der Härtebegriff selbst ziemlich willkürlich und unbestimmt

ist. Als feststehend kann man dagegen ansehen, daß die relative Härte der nach Atomgewicht geordneten Elemente im ganzen und großen eine ähnliche Periodizität zeigt, wie die Atomkonzentration nach dem periodischen Gesetz (Rydberg). Es erübrigt wohl zu sagen, daß alle diese Beziehungen einer weiteren Klärung und Bestätigung bedürfen.

Literatur. *a) Aeltere Literatur:* ***R. Frankenheim,*** *De cohaesione. Diss. Breslau 1829. —* ***A. Seebeck,*** *Programm Kölner Realgymnasium. —* ***Grailich und Pekarek,*** *Bericht der Akademie Wien, 1854.*

b) Theorie der Härte und absolute Härteprüfung: ***H. Hertz,*** *Crelles Journal 1882. Verh. d. Ver. zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1882. —* ***F. Auerbach,*** *Wiedemanns Annalen, 1891 bis 1896.*

c) Technische Härteprüfung: ***Osmond,*** *Commission des méthodes d'essai. Paris 1894. —* ***A. Föppl,*** *Wiedemanns Annalen, 1897. —* ***F. M. Schwerdt,*** *Mitteilungen des Laboratoriums München, 1897. —* ***R. Stribeck-Schuinning,*** *Z. d. Ver. d. Ing., 1901. —* ***J. A. Brinell,*** *Congrès int. des méthodes d'essai des matériaux. Paris 1900. — Verschiedene Berichte unter den Verhandlungen des internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik:* ***P. Luduik,*** *Z. des österr. Ingenieur- und Architektenvereins, 1907 (daselbst Literaturangaben).*

d) Beziehungen zu anderen Größen: ***E. Meyer,*** *Z. d. Ver. d. Ing., 1908. Mitteilungen über Forschungsarbeiten. —* ***A. Kürth,*** *Z. d. Ver. d. Ing., 1908. —* ***J. R. Rydberg,*** *Z. f. phys. Chemie, 1900. —* ***C. Benedicks,*** *Ibid. 1901. Diss. Upsala 1904. Z. d. Ver. d. Ing., 1901 und 1906.*

e) Zusammenfassende Darstellungen: ***A. Winkelmann,*** *Handbuch der Physik, 2. Auflage 1908, Band* **I**, *2 von* ***Auerbach.*** *Lehrbücher der Mineralogie (s. dort). —* ***Martens-Heyn,*** *Materialienkunde für den Maschinenbau. Berlin, Bd. I, 1898; Bd. II, 1912.*

Th. v. Kármán.

Hartig
Robert.

Geboren am 30. Mai 1839 zu Braunschweig als Sohn des Professors der Forstwissenschaft Theodor Hartig. Er war zunächst von 1859 bis 1861 in verschiedenen Gegenden Deutschlands als Forstlehrling tätig und studierte darauf in Braunschweig bis 1863 Forstwissenschaften und hörte später in Berlin noch juristische Vorlesungen. Im Herbst 1864 trat er in den braunschweigischen Forstdienst ein, den er 1866 verließ. 1867 wurde er, zunächst vertretungsweise, an die Forstakademie zu Eberswalde berufen, wo er 1871 zum Professor der Botanik und Vorstand der pflanzenphysiologischen Abteilung der forstlichen Versuchsstation aufrückte. 1878 siedelte er als ordentlicher Professor für forstliche Botanik an die Universität nach München über. Hier richtete er ein forstbotanisches Institut mit pathologischen und anderen Sammlungen ein. Er starb daselbst am 9. Oktober 1901. — Seine Bedeutung liegt in seinen zahlreichen Arbeiten über die Krankheiten der Waldbäume, die durch Fäulnispilze in ihnen hervorgerufenen Zersetzungserscheinungen, Abhandlungen zur Physiologie der Holzgewächse und speziell forstliche Fragen. Am bekanntesten unter seinen zahlreichen Schriften sind geworden die „Zersetzungserscheinungen des Holzes" usw. (Berlin 1878), das „Lehrbuch der Baumkrankheiten" (Berlin 1881, 2. Aufl. 1889), „Der echte Hausschwamm" (I. Aufl. Berlin 1885), das „Lehrbuch der Pflanzenkrankheiten" (III. Aufl. Berlin 1900) usw.

Literatur. ***C. v. Tubeuf*** *in Ber. d. Deutsch. Botan. Gesellsch., Bd.* **20**, *1903, S. (8)—(28), dort auch ein Schriftenverzeichnis.*

W. Ruhland.

Harvey
William.

1578 bis 1657, der berühmte Entdecker des Blutkreislaufes. Er wurde in Folkstone an der Südküste von England geboren, studierte in Cambridge und Padua, wo er vermutlich bei Fabricius ab Aquapendente bereits die erste Anregung zu seinen späteren Forschungen erhielt, ließ sich in London nieder, war hier Arzt am St. Bartholomeushospital und erlangte auch später die Stellungen als Professor der Medizin und Chirurgie, sowie als Leibarzt Jakobs I. und Karls I., folgte bei Ausbruch der Revolution dem König nach Oxford und kehrte nach Beendigung der politischen Wirren wieder nach London zurück, wo er in tiefster Zurückgezogenheit lediglich der wissenschaftlichen Arbeit lebte Seine Entdeckung veröffentlichte Harvey nach 17 jähriger stiller Experimentalarbeit im Jahre 1628 in der klassischen Schrift Exercitatio anatomica de motu cordis et sanguinis in animalibus, der als nicht minder verdienstlich sich der von Harvey gelieferte Beitrag zur Entwickelungslehre in der Abhandlung Exercitationes de generatione animalium (1651) anschließt, worin das bekannte Omne vivum ex ovo zum ersten Male zielbewußt erhärtet ist.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Harze.

I. Begriff und allgemeine Eigenschaften. II. Bildung und Vorkommen. III. Chemische Zusammensetzung: a) der Reinharze; b) der Beisubstanzen. IV. Einteilung. V. Beschreibung der wichtigsten natürlichen Harze: 1. Benzoe. 2. Storax. 3. Perubalsam. 4. Tolubalsam. 5. Palmendrachenblut. 6. Aloeharze. 7. Ammoniacum. 8. Galbanum. 9. Asa foetida. 10. Bur-

seraceen-Opopanax. 11. Myrrhe. 12. Weihrauch. 13. Elemi. 14. Mastix. 15. Sandarak. 16. Kanadabalsam. 17. Terpentine. 18. Fichtenharz, Galipot. 19. Lärchenterpentin. 20. Kolophonium. 21. Bernstein. 22. Kopale. 23. Kopaivabalsam. 24. Guajakharz. 25. Lack, Schellack. 26. Gummigutt. 27. Japanlack. 28. Convolvulaceenharze. 29. Guttapercha und Kautschuk. VI. Künstliche Harze.

I. Begriff und allgemeine Eigenschaften.

Unter Harzen versteht man Stoffgemenge, die als Sekrete im Pflanzenreiche vorkommen; oft treten sie in Begleitung von Terpenen und anderen ätherischen Oelen als sogenannte Balsame auf. Die Harze bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und verhältnismäßig wenig Sauerstoff. Sie stehen einerseits zu den Terpenen, andererseits zu den Phytosterinen in Beziehung. Von den in ihnen enthaltenen Substanzen sind die charakteristischsten: Hydroretenkarbonsäuren, Alkohole und Phenole mit und ohne Gerbstoffcharakter, teils frei, häufiger mit aromatischen Säuren verestert, und Oxypolyterpene. Von diesen Stoffen überwiegt in jedem Harz der eine oder der andere; die übrigen kommen nur in geringer Menge vor oder fehlen (Genaueres siehe unter III). Die Harze bilden amorphe, oft durchsichtige oder wenigstens durchscheinende, spröde Massen von muscheligem Bruch; sie sind in Wasser unlöslich, in organischen Mitteln mehr oder weniger leicht löslich: in Alkohol lösen sich einige Harze (Benzoe, Guajakharz) leicht, andere (Kopale, Dammar) sind darin kaum löslich. Dagegen sind sie fast sämtlich völlig löslich in Aether, Terpentinöl und anderen ätherischen wie auch fetten Oelen. Als Lösungsmittel kommen ferner in Betracht: Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chloralhydrat, Epichlorhydrin und andere; in Petroläther sind die Harze relativ schwer löslich. Ihre Lösungen in Alkohol oder anderen organischen Mitteln trocknen zu durchsichtigen Lacken ein.

In Alkalien lösen sich die Harze zum Teil unter Bildung von Harzseifen, die zum Leimen des Papieres Anwendung finden. Die reinen Harze sind geruch-, geschmack- und meist auch farblos. Gegen Fäulnis sind sie vollkommen resistent. Beim Reiben werden sie negativ elektrisch. Viele Harze erweichen schon in heißem Wasser und nehmen dabei klebrige Beschaffenheit an. Infolge ihres hohen Kohlenstoffgehaltes brennen sie mit stark rußender Flamme. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,9 und 1,3. Die Härte liegt zwischen der des Gipses und der des Steinsalzes; bloß Bernstein und einige Kopale sind etwas härter. Die festen Harze haben häufig tropfenförmige (Mastix), stalaktitenartige (Sandarak) oder knollenförmige Gestalt (Myrrhe). Der Kaurikopal kommt in Klumpen von oft beträchtlicher Größe vor. Einige Harze, wie Akaroidharz, Bernstein finden sich in Platten. Der Stocklack bildet Bruchstücke von Hohlzylindern. Künstlich geformt sind die Drachenblutstengel und Guttistangen. Die Farbe der meisten natürlichen Harze liegt zwischen gelb und braun. Milchig weiß sind Asa foetida, Knochenbernstein, rotbraun ist Drachenblut, grünlich sind einige Mastixarten. Manche Harze vermögen, besonders beim Schmelzen und Schütteln mit Luft Sauerstoff aufzunehmen. Auch Polymerisationen finden bei Harzen statt.

II. Bildung und Vorkommen.

Die natürlichen Harze entstehen im Pflanzenkörper besonders im Holz, in der Rinde, auch in Blättern meist in sogenannten Sekretbehältern. Die Sekretbildung erfolgt gewöhnlich ohne Mithilfe des Plasmas in einer besonderen aus Gummi oder schleimartigen Substanzen bestehenden Membranschicht, die Tschirch, der das Gesetz der Sekretbildung bei den Pflanzen entdeckt hat, „resinogene" Schicht nennt. Das zu den Hemizellulosen gehörige Gummi dieser Membranschicht enthält stets Enzyme, welch letztere vielleicht diese Schicht zur Sekretbildung befähigen. Beim Verletzen einer Pflanze, die Sekretbehälter besitzt, tritt etwas Harzbalsam aus und erhärtet bald an der Luft. Viel ergiebiger als dieser primäre Harzfluß, dem z. B. Mastix und Sandarak ihre Entstehung verdanken, ist der sekundäre, der als Folge tiefgreifender Verwundungen zustande kommt. Infolge der Verwundungen entsteht auch bei Pflanzen, die sonst keine Harzbehälter haben, wie Styrax benzoin, ein Netz großer Sekretbehälter, das seinen Inhalt über die Wunde ergießt. Dieser Wundbalsam kann bei zeitweiligem Vergrößern der Wunde jahrelang fließen. Von den harzliefernden Pflanzenfamilien seien als wichtigste genannt: Die Coniferen, die Caesalpinoideen, Burseraceen, Umbelliferen, Guttiferen, Euphorbiaceen, Dipterocarpeen, Anacardiaceen, Compositen. Harze naher botanischer Verwandtschaft zeigen oft, aber nicht immer auch chemische Verwandtschaft. Die meisten Harze sind sogenannte rezente Harze, d. h. sie sind erst in unserer Zeit entstanden; ein fossiles Harz ist der Bernstein.

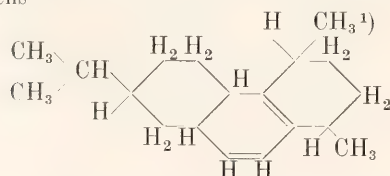
III. Chemische Zusammensetzung.

Als Begründer der Harzchemie ist, nach dem Urteil von Berzelius, Unverdorben zu betrachten, dessen Untersuchungen in die 20er Jahre des 19. Jahrhunderts fallen. Nach ihm ist dann Hlasiwetz zu nennen, der in den 60er Jahren, besonders durch Anwendung der Kalischmelze auf die Harze

zur Aufklärung mancher in ihnen enthaltenen Substanzen beitrug. In der folgenden Zeit wurde durch eine große Reihe von Spezialforschungen die Konstitution vieler Harzbestandteile ermittelt. Licht und Ordnung in dies ganze große Gebiet brachten aber erst die mit dem Jahre 1890 einsetzenden, planmäßig mit zahlreichen Schülern durchgeführten Untersuchungen von A. Tschirch. — Die natürlichen Harze enthalten meist neben den eigentlichen Harzkörpern, dem Reinharz, noch sogenannte Beisubstanzen.

a) In den Reinharzen sind Vertreter der folgenden Körperklassen gefunden worden.

1. Resinolsäuren; dieselben kristallisieren teilweise sehr gut und bilden auch gut kristallisierte Metallsalze; sie kommen meist im freien Zustande vor, selten verestert wie die Succinoabietinsäure mit Borneol im Bernstein, oder die Abietinsäure mit Pinoresinol im Ueberwallungsharz der Fichte; sie bilden den Hauptbestandteil der Koniferenharze und finden sich auch in den Harzen der Caesalpinoideen. Die Koniferenharzsäuren leiten sich von einem hydrierten Reten ab und stehen sowohl zu den Terpenen wie den Phytosterinen in Beziehung. Die wichtigsten sind die drei isomeren Pimarsäuren im französischen Kolophonium und die Abietinsäure im amerikanischen Kolophonium; sie besitzen die empirische Formel $C_{20}H_{30}O_2$ und sind wahrscheinlich Monokarbonsäuren eines Dekahydromethylretens



In der Abietinsäure, die sich durch Erhitzen mit Schwefel in Reten überführen läßt, ist das Vorhandensein zweier Doppelbindungen nachgewiesen; die Abietinsäure dreht nach links und schmilzt bei ca. 160°. Von den Pimarsäuren zeigt die Dextropimarsäure eine spezifische Drehung von +73° und den Schmelzpunkt 211°, die Lävopimarsäure eine spezifische Drehung von —272° und den Schmelzpunkt ca. 150°.[2] Einige Harzsäuren enthalten außer Karboxyl auch Hydroxyl, wie die Illurinsäure des Kopaivabalsams $C_{20}H_{28}O_3$, die Podokarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$, die homologen Kopalolsäuren $C_{21}H_{32}O_3$, $C_{22}H_{34}O_3$ usw.

2. Resinole; farblose oft kristallisierende Harzalkohole und Phenole mit einer oder mehreren OH-Gruppen; kommen teils frei, teils als Ester, sogenannte Resinolresine, vor. Auch viele Resinole zeigen deutliche Beziehungen zu Phytosterinen und Terpenen. Resinole sind z. B. α- und β-Amyrin $C_{30}H_{49}OH$ von den Schmelzpunkten 181 und 192°, zwei isomere im Elemiharz enthaltene Triterpenalkohole, welche Liebermanns Cholestolprobe geben, Pinoresinol $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 122° im Ueberwallungsharz der Fichte, Lariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 164° im Lärchenharz, Benzoresinol und Storesinol $C_{16}H_{25}OH$, im Benzoe und Storax, Succinoresinol $(C_{12}H_{20}O)_x$ vom Schmelzpunkt 275° als Bernsteinsäureester im Bernstein. — Eine besondere Klasse scheinen die Resinole des Guajakharzes zu bilden. Sie sind als Kondensationsprodukte von aliphatischen Substanzen (Tiglinaldehyd) mit aromatischen Phenolen (Guajacol, Kreosol) aufzufassen.

3. Resinotannole; bräunlich gefärbte, amorphe aromatische Phenole mit Gerbstoffcharakter; enthalten meist eine Hydroxylgruppe. Sie kommen teils im freien Zustande, öfter als Ester, sogenannte Tannolresine, vor und zwar bei den Benzharzen gebunden an Benzoesäure, Zimtsäure, Paracumarsäure, bei den Umbelliferenharzen gebunden an Salizylsäure, Ferulasäure, Umbelliferon. Die sehr schwer verseifbaren Tannolresine lassen sich geschmolzen zu glänzenden Fäden ausziehen. Viele Resinotanole enthalten ein Vielfaches von 6 Kohlenstoffatomen im Molekül. Es seien die folgenden angeführt: Sumaresinotannol $C_{18}H_{19}O_3.OH$ in Sumatrabenzoe, Peruresinotannol $C_{18}H_{19}O_4.OH$, im Perubalsam, Asaresinotannol $C_{24}H_{33}O_4.OH$ in Asa foetida.

4. Resene; indifferente, meist amorphe gegen Reagentien sehr restisente, in Kali unlösliche, kohlenstoffreiche, sauerstoffhaltige Stoffe, die wahrscheinlich Oxypolyterpene sind und aus den ätherischen Oelen hervorgegangen sein dürften. Sie sind in Alkohol teils löslich, teils unlöslich. Am meisten Resene finden sich in Burseraceen, z. B. das Olibanoresen $C_{14}H_{22}O$ im Weihrauch, das Maneleresen $C_{15}H_{30}O$ im Manilaelemi, ferner in Anacardiaceen wie das Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$ im Mastix, in Dipterocarpeen, wie das Gurjoresen $C_{17}H_{28}O_2$ im Gurjunbalsam.

In manchen Harzen kommen auch aliphatische Substanzen vor. So sind im Bernstein die Bernsteinsäure, in Guttaperchaarten die Essigsäure enthalten; aus dem Stocklack ist Aleuritinsäure, wohl Dioxytridecylsäure


$$CH_3-(CH_2)_2-(CHOH)_2-(CH_2)_7-CO_2H$$

[1]) Stellung dieser Methylgruppe willkürlich angenommen.

[2]) Als fossile Umwandlungsprodukte von Koniferenharzen dürften Reten und Fichtelit, d. i. Perhydroreten $C_{18}H_{32}$, aufzufassen sein, die in Torfmooren Oberfrankens an alten Föhrenholzstämmen aufgefunden wurden. Fichtelit bildet Kristalle vom Schmelzpunkt 46°.

isoliert worden. Die Convolvulaceenharze liefern bei der Spaltung einen Zucker und aliphatische Säuren.

b) Unter den **Beisubstanzen** sind in erster Linie zu nennen die ätherischen Oele, die häufig selber wieder Gemische oft zahlreicher verschiedener Stoffe sind (vgl. den Artikel „Fette, Oele, Seifen" 3), ferner die in den Harzestern, sowohl den Tannol- wie den Resinolresinen enthaltenen Säuren, ferner andere Stoffe der aromatischen Reihe: Ester, wie Benzoesäure-, Zimtsäurebenzylester, Alkohole wie Benzylalkohol, Zimtalkohol, Borneol, Aldehyde wie Vanillin, Kohlenwasserstoffe wie Styrol. Oft werden Bitterstoffe beobachtet; die Darstellung eines Bitterstoffes aus einer nicht bitteren Harzsäure des Sandaraks weist auf die Beziehung der Bitterstoffe zum eigentlichen Harz hin. Als weitere Beisubstanzen sind gummiartige Körper sehr verbreitet in den sogenannten Gummiharzen, z. B. denen der Burseraceen und Umbelliferen; das Gummi entstammt der resinogenen Schicht. Von einer Oxydase wird der Japanlack begleitet. Auch Farbstoffe kommen als Beisubstanzen vor.

IV. Einteilung der Harze.

Tschirch hat die Harze nach ihren charakteristischen Bestandteilen folgendermaßen eingeteilt:

A. Tannolharze enthalten vorwiegend Resinotannolester.
  I. Benzharze; echte Harze, enthalten Ester der Benzosäure, Zimtsäure, Paracumarsäure: Benzoe, Storax, Perubalsam, Tolubalsam, Acaroid, Palmendrachenblut, Aloeharze.
  II. Umbelliferenharze; Gummiharze, enthalten Salicylsäure-, Ferulasäure- oder Umbelliferonäther oder Ester, Gummi und Gummase: Ammoniacum, Galbanum, Asa foetida.

B. Resenharze enthalten vorwiegend Resene.
  I. Burseraceenharze.
    a) Gummiharze: Opopanax, Myrrhe, Weihrauch.
    b) Echte Harze: Elemi.
  II. Anacardiaceenharze: Mastix.
  III. Dipterocarpeenharze: Dammar, Gurjunbalsam.

C. Resinolsäureharze enthalten besonders Harzsäuren.
  I. Coniferenharze:
    a) Rezente Harze.
      Physiologische Harze: Sandarak, Podocarpus, Kanadabalsam.
      Pathologische Harze: Terpentine, Fichtenharz, Galipot, Lärchenterpentin, Kolophonium.
    b) Fossile Harze: Bernstein.
  II. Caesalpinoideenharze: Kopale, Kopaivabalsam.

D. Resinolharze: Guajakharz.

E. Fettharze: Stocklack.

F. Farbharze: Gummigutt.

G. Enzymharze: Japanlack.

H. Zuckerharze: Convolvulaceenharze (Jalapen-, Scammoniumharz).

J. Lactoresine, Milchsäfte, in Milchröhren enthalten: Guttapercha und Kautschuk.

V. Beschreibung der wichtigsten natürlichen Harze.

1. **Benzoe.** Wird aus der in Siam und auf den Sundainseln vorkommenden Styracee, Styrax benzoin, gewonnen; graubraune poröse, vanilleartig riechende Masse, die häufig hellere Körner (Mandeln) enthält. Siambenzoe besteht wesentlich aus einem Gemisch von wenig Benzoesäure, Benzoresinolester und viel Benzoesäure-Siaresinotannolester, enthält daneben freie Benzoesäure und 0,2 % Vanillin. Benzoresinol $C_{16}H_{25}O.OH$, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 272°, in konzentrierter Schwefelsäure karminrot löslich. Siaresinotannol $C_{12}H_{13}O_2.OH$, braunes Pulver in konzentrierter Schwefelsäure braunrot löslich.

2. **Storax,** aus Liquidambar orientale (Kleinasien) gewonnen. Zähe, dickflüssige, bräunliche, undurchsichtige Masse von benzoeartigem Geruch und aromatischem, kratzendem Geschmack; enthält wesentlich freie Zimtsäure und Zimtsäureester, sowie Ester anderer aromatischen Säuren neben 36% Harz, welches aus Zimtsäurestoresinolester besteht. Storesinol $C_{16}H_{25}O.OH$, isomer mit Benzoresinol, schmilzt bei ca. 160°.

3. **Perubalsam.** Harzsaft von Myroxylon Pereirae, einer Papilionacee San Salvadors; braunrotes, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum von Vanillegeruch und kratzendem bitterlichem Geschmack, enthält ca. 60% Cinnamein, das wesentlich Zimtsäurebenzylester ist. Das Harz besteht aus dem schwer verseifbaren Zimtsäure-Peruresinotannolester $C_{18}H_{19}O_4O-CO.CH:CH.C_6H_5$.

4. **Tolubalsam.** Harzsaft von Myroxylon toluiferum, einer Papilionacee Südmerikas; enthält ca. 7 % Cinnamein, das aus Zimtsäure- und Benzoesäurebenzylester besteht, ca. 14% freie Zimt- und Benzoesäure und ca. 75% Harz, das wesentlich Zimtsäure-Toluresinotannolester ist. Das braune Toluresinotannol, $C_{16}H_{14}O_3.(OCH_3).OH$, homolog mit Peruresinotannol, liefert bei der Kalischmelze neben Essigsäure und Valeriansäure Protokatechusäure.

5. **Palmendrachenblut,** das aus den Früchten von Calamus Draco, einer Palme Niederländisch-Indiens, freiwillig austretende Harz, eine braunrote Masse, besteht zum größten Teil aus den Dracoresinotannolestern der Benzoesäure und Benzoylessigsäure, sowie aus Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$ vom Schmelzpunkt 74°. Dracoresinotannol $C_8H_9O.OH$ stellt ein gelbbraunes amorphes Pulver dar.

6. **Aloeharze,** die Reinharze der Aloearten (vgl. den Artikel „Pflanzenstoffe" 4) bestehen wesentlich aus Zimtsäureestern oder Paracumarsäureestern von — für die einzelnen Arten spezifischen — Resinotannolen. Das Resinotannol der Barbaloe hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}O_6$.

7. **Ammoniacum,** der erhärtete Milchsaft von Dorema Ammoniacum, einer Umbellifere Persiens; bräunliche zusammengeklebte Körner, die schon in der Hand erweichen; besteht zu ca. $^2/_3$ aus Harz, in dem Ammoresinotannol

$C_{18}H_{29}O_2.OH$ in Bindung mit Salicylsäure enthalten ist.

8. **Galbanum**, eingetrockneter Milchsaft nordpersischer Ferulaarten, besteht wesentlich aus dem Galbaresinotannoläther des Umbelliferons:

$$C_{18}H_{29}O_2.O.C_6H_3\begin{cases} O - CO \\ \quad\ | \\ CH = CH \end{cases}$$

9. **Asa foetida**, eingetrockneter Milchsaft der Wurzeln verschiedener Ferulaarten Persiens. Rötliche bis violette Massen von widrig knoblauchartigem Geruch. In dem Harz sind enthalten Asaresinotannol $C_{24}H_{33}O_4.OH$ verestert mit Ferulasäure und freie Ferulasäure

$$C_6H_3\begin{cases} OH\ (1) \\ OCH_3\ (2) \\ CH = CH - CO_2H\ (4); \end{cases}$$

das Harz dient zu arzneilichen Zwecken.

10. **Burseraceen-Opopanax**, Gummiharz einer Balsamodendronart; aus dem Harz wurden isoliert α-Panaxresen $C_{32}H_{54}O_4$, β-Panaxresen $C_{32}H_{52}O_5$ und Panaresinotannol $C_{34}H_{50}O_8$.

11. **Myrrhe**, aus Commiphoraarten Nordafrikas gewonnen. Das Myrrhenharz enthält Resen und, als α- und β-Myrrhol bezeichnete, Harzphenole.

12. **Weihrauch** (Olibanum), Milchsaft einiger Boswelliaarten des Somalilandes. Stalaktitenförmige, gelbe oder rötliche Körner, die beim Verbrennen einen eigentümlichen balsamischen Geruch verbreiten. Das zum Räuchern dienende Harz enthält Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ und Olibanoresen $(C_{14}H_{22}O)x$.

13. **Elemi**, der erhärtete Harzsaft verschiedener Bäume aus der Familie der Burseraceen Mittel- und Südamerikas und Westindiens. Harte oder klebrige, grünlich-gelbe Massen. Das Manilaelemi, das angenehm nach Dill, Zitronen und Terpentinöl riecht, enthält ca. 20 bis 30% ätherisches Oel, welches wesentlich aus d-Phellandren und Dipenten, sowie Elemicin

$$C_6H_2\begin{cases} CH_2—CH = CH_2\ (1) \\ (OCH_3)_3\ (3,\ 4,\ 5) \end{cases}$$

besteht, ca. 33% Maneleresen $C_{15}H_{39}O$ vom Schmelzpunkt 63°, 5 bis 6% α-Manelemisäure $C_{36}H_{54}O.(OH).(CO_2H)$, 8 bis 10% β-Manelemisäure, 1% Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ und ca. 20 bis 25% α- und β-Amyrin.

14. **Mastix**, das bekannteste „Kauharz" der Orientalen, aus der Rinde von Pistacia lentiscus, die auf Chios wächst, gewonnen. Rundliche, gelbliche, spröde Körner. Mastix enthält wenig d-Pinen, 38% α- und β-Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$, 50% Masticoresene $C_{35}H_{56}O_4$; dient zum Räuchern infolge der Entwickelung von angenehm balsamischem Geruch beim Erhitzen, Herstellung von Kitt, Lack.

15. **Sandarak**, aus einer Cupressinee Algiers. Gelbliche, ovale Körner mit glasglänzendem Bruch; enthält ein ätherisches Oel, das d-Pinen- und Limonen-haltig ist, ferner eine Anzahl von Harzsäuren, unter denen i-Pimarsäure nachgewiesen ist. Dient zum Räuchern, zur Herstellung von Firnis.

16. **Kanadabalsam** wird in Nordamerika von Abies Canadensis gewonnen; hellgelbe, klare, dicke, angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, besteht zur Hälfte aus amorpher α- und β-Canadinolsäure $C_{19}H_{30}O_2$, enthält daneben besonders ein, dem Terpentinöl ähnliches, ätherisches Oel, ferner Resen und kristallisierte Canadinsäure $C_{19}H_{34}O_2$. Dient infolge seiner Eigenschaft, an der Luft zu klarem durchsichtigem Firnis einzutrocknen, zum Einschließen mikroskopischer Präparate.

17. **Terpentin** heißt der Harzsaft verschiedener Pinusarten. Dickflüssige, zähe, gelblich weiße Masse von starkem eigenartigem Geruch und bitterlichem Geschmack; er sondert einen körnig kristallinen Absatz ab, der beim deutschen und amerikanischen Terpentin wesentlich aus Abietinsäure, beim französischen Terpentin aus Pimarsäure und homologen Säuren besteht. Der gemeine Terpentin enthält 20 bis 30% Terpentinöl, 60 bis 70% Fichtenharz und 5 bis 10% Wasser. Das Terpentinöl, eine nahezu farblose Flüssigkeit von dem spezifischen Gewicht ca. 0,86 und dem Siedepunkt 155—165° enthält hauptsächlich optisch aktives Pinen — das amerikanische Oel enthält d-, das französische l-Pinen — außerdem Dipenten und polymere Terpene, wohl auch Camphen und Fenchen.

18. **Fichtenharz**, der am Stamm verschiedener Pinusarten (Finlands, Rußlands, der Schweiz) erhärtete Harzsaft, ist ein wechselndes Gemenge von Harzsäuren, Terpentinöl und Wasser. Der eingetrocknete Harzsaft von Pinus Pinaster heißt Galipot.

19. **Lärchenterpentin** wird in Südtirol und der Schweiz aus Pinus larix gewonnen. Er enthält ca. 20% Terpentinöl, ca. 5% Laricinolsäure $C_{20}H_{30}O_2$, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 148°, ca. 60% amorpher Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$, ca. 15% Resen, auch Spuren von Ameisen- und Bernsteinsäure, sowie einen Bitterstoff.

20. **Kolophonium** ist das durch Erhitzen von Wasser und ätherischen Oelen befreite Harz verschiedener amerikanischer Pinusarten, bildet eine blaßgelbe, durchsichtige spröde Masse, die bei ca. 80° erweicht und wesentlich aus Abietinsäure besteht.

21. **Bernstein** (Succinit), Harz vorweltlicher Coniferen, findet sich an der Ostseeküste, seltener an den Küsten Englands und Afrikas, sowie in einigen Braunkohlenlagern. Weißlichgelbe bis braunrote, durchsichtige oder bloß durchscheinende Stücke von muscheligem Bruch; Schmelzpunkt ca. 360°. Lösungsmittel sind Dichlorhydrin und Epichlorhydrin. Der Bernstein besteht zu etwa 70% aus Succinin, zu 28% aus Succinoabietinsäure und zu 2% aus deren Borneolester; in diesem dürfte ein letzter Rest des ätherischen Oeles der Bernsteinfichte vorliegen. Das in Alkohol unlösliche Succinin ist ein Bernsteinsäureester des Succinoresinols $(C_{12}H_{20}O)x$. Die alkohollösliche Succinoabietinsäure scheint eine zweibasische Oxysäure der Formel $C_{78}H_{117}.OH.(CO_2H)_2$ zu sein; sie wird durch Kali zerlegt in einen zweiwertigen Alkohol, das kristalline Succinoabietol $C_{40}H_{69}O_2$ vom Schmelzpunkt 124° und die amorphe einbasische Succinosylvinsäure $C_{24}H_{36}O_2$. Ferner enthält Bernstein ca. 0,2% Schwefel. Durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen, am sichersten durch die Bildung von ca. 5% Bernsteinsäure bei der trockenen Destillation läßt sich der Bernstein vom Kopal, mit dem er häufig verfälscht wird, unterscheiden.

22. **Kopale.** Rezent-fossile Harze von Bäumen aus der Familie der Caesalpinoideen, die in Westindien, Afrika und Südamerika heimisch sind. Einige Kopalsorten zeichnen sich durch Härte und hohen Schmelzpunkt aus. Der Sansibarkopal besteht aus Trachylolsäure $C_{54}H_{85}O_3 \cdot (OH).(CO_2H)_2$, der isomeren Isotrachylolsäure, Resenen und einem Bitterstoff. Kopale dienen zur Herstellung von Firnissen und Lacken.

23. **Kopaivabalsam,** der Harzsaft mehrerer Kopaivaarten Südamerikas; ein Gemisch von viel ätherischem Oel, Resenen, Harzsäuren (Copaivasäuren und Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$ vom Schmelzpunkt 129°) und einem Bitterstoff.

24. **Guajakharz** wird durch Ausschmelzen des Kernholzes von Guajacum officinale Westindiens gewonnen. Dunkle Massen; das Harz besteht wesentlich aus Guajakonsäure, die zu den Resinolen gehört und sich durch Benzol in amorphe α-Säure $C_{22}H_{24}O_6$ und kristallisierte β-Säure $C_{21}H_{26}O_5$ vom Schmelzpunkt 127° zerlegen läßt. Die α-Säure zeigt die für das Guajakharz charakteristische Reaktion, durch oxydierende Agentien blau gefärbt zu werden.

25. **Lack.** Aus jungen Zweigen verschiedener Ficus-, Zizyphus- und Mimosaarten Ostindiens wird durch den Stich der Lackschildlaus ein braunrotes Harz ausgeschieden, das die Tiere und deren Eier umhüllt. Die mit einer solchen Harzkruste überzogenen Zweige heißen Stocklack (lacca in ramulis); derselbe enthält außer Wachs und einem Farbstoff, der Laccainsäure, die Produkte des Insekts sind, ca. 75% Harz, das wesentlich aus dem Resinotannolester der Aleuritinsäure besteht. Der von Farbstoff größtenteils befreite Lack heißt Schellack (lacca in tabulis): hellgelbe bis braune, spröde, durchscheinende Masse, dient zur Herstellung von spirituösen Lacken, Firnissen, Siegellack.

26. **Gummigutt** aus Garcinia Morella, einem Baum Hinterindiens gewonnen. Das Reinharz stellt ein leichtes gelbes Pulver dar, das sich sehr leicht in organischen Mitteln mit gelber, in Alkalien mit tiefroter Farbe löst; dient als gelbe Wasserfarbe.

27. **Japanlack** (Ki-urushi), Milchsaft des Lackbaumes Rhus vernicifera, der in China und Japan kultiviert wird. Graugelblicher Balsam, welcher an der Luft bald unter oberflächlicher Erhärtung dunkel wird. Der Lack besteht zu ca. 70% aus einem als Urushinsäure bezeichneten Stoffgemisch, dessen Hauptbestandteil das zweiwertige Phenol Urushiol $C_{20}H_{28}(OH)_2$, ein braunes Oel, ist. Er enthält ferner außer Wasser und Gummi eine Oxydase, die Laccase, durch die er an der Luft rasch zu einer sehr harten und dabei nicht spröden Masse eintrocknet; dieselbe bildet den schönen, gegen die meisten Agentien äußerst widerstandsfähigen, Firnis der ostasiatischen Lackwaren, dessen Hochglanz die Jahrhunderte überdauert; außerdem enthält der Lack noch ein Hautentzündungen hervorrufendes Gift.

28. **Convolvulaceenharze** (vgl. den Artikel „Glykoside" XII 29).

29. **Guttapercha und Kautschuk** werden in in dem Artikel „Kautschuk" behandelt.

VI. Künstliche Harze.

Ihre Darstellung gründet sich auf A. v. Baeyer's Beobachtung, daß durch Kondensation von Aldehyden mit Phenolen harzartige Substanzen entstehen. So kommen als Bakelite oder Novolak technisch wertvolle Kunstharze in den Handel, die aus Formaldehyd und Phenol bei Gegenwart alkalischer oder saurer Kondensationsmittel bei 4 bis 7 Atmosphären Druck und Temperaturen über 150° dargestellt sind.

Literatur. **A. Tschirch,** *Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906 (Das grundlegende Werk über dies Gebiet).* — **Derselbe,** *Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete. Leipzig 1908.* — **Derselbe,** *Handbuch der Pharmakognosie, Bd. I. Leipzig 1910.* — **F. Beilstein,** *Handbuch der Organischen Chemie. Hamburg und Leipzig 1893 bis 1906.* — **M. Bottler,** *Harze und Harzindustrie. Hannover 1907.* — **K. Braun,** *Harze, Lacke, Firnisse. Leipzig 1907.* — **H. Euler,** *Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908/09.* — **V. v. Richter,** *Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II. Bonn 1913.* — **E. Schmidt,** *Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Bd. II. Braunschweig 1911.* — **E. Strasburger,** *Lehrbuch der Botonik. Jena 1910.* — **I. Wiesner,** *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1900.*

H. Liebermann.

Haßkerl
Justus Karl.

Geboren am 6. Dezember 1811. Er widmete sich dem Gärtnerberufe sowie botanischen Studien. Nachdem er an den botanischen Gärten von Poppelsdorf und Düsseldorf tätig gewesen war, wurde er 1835 Assistent am naturhistorischen Kabinet in Bonn. 1836 nahm ihn ein Rotterdamer Schiffsreeder auf einem seiner Schiffe nach Batavia auf Java mit, wo es ihm gelang, die Stelle eines wissenschaftlichen Vorstandes des Buitenzorger Botanischen Gartens zu erlangen, den er aus anfänglicher Verwahrlosung zu hoher Blüte brachte. 1843 ging er zur Wiederherstellung seiner angegriffenen Gesundheit nach Europa, kehrte aber schon 1845 nach Java zurück. Da er dort zu seinen Ungunsten veränderte Verhältnisse vorfand, zog er sich bald darauf nach Düsseldorf zurück. 1852 sandte ihn die holländische Regierung nach ~~Paris~~, Peru, um von dort, wegen eines Ausfuhrverbots heimlich, Samen und Keimpflanzen von Chinarindenbäumen nach Java überzuführen. Dies glückte ihm 1854, wo seither infolgedessen die Kultur dieser Bäume in großem Maßstabe aufblühte. 1856 kehrte er nach Europa zurück und starb in Cleve am 5. Januar 1894. Er hat sich auch durch Arbeiten über die Flora Javas verdient gemacht.

W. Ruhland.

Haut.

Anthropologisch.

I. Hautfarbe. 1. Inkarnat. 2. Epidermispigment. 3. Coriumpigment. 4. Bestimmung der Farbe. II. Oberflächenrelief. Hautfalten, Hautleisten. III. Derivate der Haut. Nägel, Drüsen.

Die anthropologische Untersuchung der Haut ist deshalb ein besonders wichtiges Kapitel der Rassenmorphologie (vgl. den Artikel „Rassenmorphologie" Bd. 8 S. 106), weil Rassenunterschiede in der Hautfärbung besonders deutlich und stark ausgeprägt sind und vom Reisenden an fremden Rassen relativ leicht beobachtet werden können.

Die Anthropologie der Haut umfaßt 1. deren Farbe, 2. ihre Oberflächengestaltung, 3. die sogenannten Derivate der Haut: Horngebilde und Drüsen.

I. Die Hautfarbe.

Die verschiedenen Färbungen menschlicher Haut sind anatomisch bedingt einerseits durch die verschiedene Dicke der Oberhaut und die durchschimmernde rote Blutfarbe, andererseits — und das ist das Wichtigere — durch Pigmente, d. h. Farbkörnchen.

1. Inkarnat. Bei ganz pigmentarmer Haut zeigt sich, daß Ober- und Lederhaut an sich weißlich sind; dadurch daß die weiße Lederhaut durch die halbdurchsichtige Oberhaut durchschimmert, erscheint sie etwas grau; diese Farbe sieht man gelegentlich bei blutarmen Kranken. Die weiße Farbe wird aber nun normalerweise abgeändert durch die rote Blutfarbe des dichten, in der Cutis liegenden Gefäßnetzes. Dadurch kommt ein leicht rötlicher Ton in die pigmentarme Haut (Inkarnat); je dünner die Haut und je dichter das Gefäßnetz, desto mehr überwiegt das Rot, daher die roten Backen. Größere Gefäße, die auch noch unter der Unterhaut liegen, schimmern bei dicker Haut gar nicht, bei dünnerer bläulich durch (Handrücken, Schläfe usw. Das sogenannte „blaue Blut" der Adligen mit ihrer dünnen pigmentarmen Haut nordischer Rasse). Bei starker Füllung dieser Venennetze mit ihrem dunklen Blut kann ein ganzer Hautbezirk bläulich aussehen (sogenannte „Ringe" unter den Augen; Cyanose bei Herzfehlern usw.). Endlich kann aus dem Blut Gallenfarbe in die Haut abgegeben werden, so daß eine diffuse Gelbfärbung eintritt (Ikterus), die sich mit den anderen Färbungsfaktoren kombiniert. Sie ist bei uns stets pathologisch. Ob bei Negern wirklich dauernd und ohne jede Schädigung, also physiologisch eine leichte Gallenfärbung als Komponente der Hautfärbung besteht — man denkt an die stärkere Lebertätigkeit in den Tropen — erscheint sehr zweifelhaft, wird aber behauptet.

Die Bedeutung der Gefäßschicht in der Haut für die Wärmeregulierung bespricht Friedenthal (1910), der auch sonst über die Haut eine Menge morphologischer Untersuchungen bringt.

Viel wichtiger für die Hautfarbe der Mehrzahl der Menschen ist der andere Faktor, das Pigment. Es gibt solches in der Oberhaut (Epidermispigment) und in der Lederhaut (Coriumpigment). Lederhaut.

2. Epidermispigment. Das Epidermispigment ist der Hauptfaktor für die Farbe aller „farbigen" Rassen. Es handelt sich um kleine braune, braunrote, braungelbe oder schwarzbraune Körnchen, die im Innern der Zellen der tiefsten Epidermisschichten liegen. Die Körnchen lagern um den Zellkern herum, ihn völlig umhüllend und verdeckend. Die oberen Zellschichten sind ärmer daran, die obersten frei davon; beim Aufrücken der Zellen zum Verhornungsprozeß werden also die Körnchen zerstört und verschwinden, die Hornschüppchen der Haut sind stets hell. Im Prinzip ist die Anordnung bei allen Menschen gleich. Beim hellen Nordländer enthalten nur weniger Zellen der tiefsten Zelllage Pigmentkörnchen und je nur in geringer Menge; beim tiefdunklen Neger oder Melanesier haben viele Zellen in mehreren Lagen solche und sind fast vollständig vollgestopft davon. Die Farbnuance wechselt offenbar nach Rassen, doch kennen wir Unterschiede nicht im einzelnen. Das Pigment entsteht in den betreffenden Zellen selbst; daher sind Narben, die nach Zerstörung auch dieser tiefen Zellschichten entstehen, hell, transplantierte Haut, die sich auf obere Schichten beschränkt, behält zunächst ihre eigene Farbe, wird aber dann von den tiefsten Lagen her ersetzt. — Das Pigment entsteht erst in später Embryonalzeit (nicht vor dem 7. Schwangerschaftsmonat) und vor allem nach der Geburt; neugeborene Neger sind ganz hell schiefergrau, am 2. Tage braungelblich und dunkeln dann innerhalb 6 Wochen zur betreffenden Negerfarbe nach; Australier-Neugeborene sind etwa honiggelb, nur um Mund, Augen, Nägel ist etwas mehr Pigment (vgl. Keibel und Mall, Handb. d. Entwickelungsgesch. I, 1910. Die histologische Entstehung des Pigmentes selbst zu verfolgen, ist nicht mehr anthropologische Aufgabe). Auch später, etwa in den ersten 10 Lebensjahren, scheint spontane Pigmentvermehrung zu bestehen, „Nachdunkeln" wie beim Haar (also abgesehen von Sonnenwirkung s. unten). Geschlechtsunterschiede kennen wir nicht.

Die Verteilung des Pigments auf der Körperoberfläche ist sehr ungleich (s. Schwalbe 1904), aber bei allen Rassen identisch. Die Rückenseite hat mehr als die

Bauchseite, die Streckseite der Extremitäten mehr als die Beugeseite (wie bei der Mehrzahl der niederen Primaten). Pigmentarm ist die behaarte Kopfhaut, die Haut unter den Fingernägeln, am ärmsten Handfläche und Fußsohle (auch bei dunklen Rassen sehr hell); etwas pigmentreicher als die Umgebung ist die Haut der Achselhöhle, die Gegend um den After, um den Nabel und von da in der Mittellinie nach abwärts, am dunkelsten sind Penis und Skrotum und vor allem die Brustwarze und deren Hof.

An den Schleimhautgrenzen Mund, After, Genitale usw. hört das Pigment auf. Aber bei dunklen Rassen ist auch die Lippenhaut pigmentiert, so daß die Lippen nicht rot, sondern braunrot, livide usw. sind. Auch die Conjunctiva des Auges hat hier Pigment. Einzelne Pigmentinseln findet man bei Negern usw. öfters auf der Mundschleimhaut und der weiblichen Scheide.

Die gesamte Pigmentmenge eines Individuums ist nun bedingt durch seine Rassenzugehörigkeit. Jede Rasse hat eine ihr eigene Pigmentierung nach Menge und Farbenton. Aber die betreffende Rasseneigenschaft besteht nicht in einer sozusagen unabänderlich mitgegebenen Dosis Pigment, sondern darin, daß ein gewisses Pigmentminimum und dazu die Möglichkeit gegeben ist, es auf gewisse äußere Reize hin zu vermehren. Das Minimum und der Reaktionsablauf sind rassenmäßig sehr verschieden. Die äußeren Reize sind die chemischwirksamen (besonders die ultravioletten) Strahlen der Sonne (Besonnung auf See, auf Gletschern, in den Tropen), dann aber auch Hitze (Breiumschläge, heißes Wasser bei japanischen „Vorbadern" usw.), chemische (z. B. Blasenpflaster). Die Reaktion der Haut kann einfach in Pigmentbildung bestehen, so bei allen „Farbigen", bei der mediterranen Rasse der Weißen; hier vermehrt sich also einfach das Pigment, die Haut wird langsam und gleichmäßig dunkler, oder aber es gibt eine reaktive Entzündung (Röte — Sonnenbrand) und dann erst Pigmentbildung in deren Gefolge, so bei den ganz pigmentarmen Blonden. Das „Pigmentminimum", das z. B. beim Neger so groß ist, daß er an sich braun, dunkelbraun oder schwarzbraun, in anderen Stämmen hellbraun, braungelb usw. erscheint, beim Nordeuropäer dagegen so, daß er ganz hellweißrosa aussieht, wird durch jene Reaktion vermehrt, es kommt also eine neue Pigmentierung hinzu, die bei hellen Rassen besonders auffällt („Bräunung", „Verbrennung"), aber bei allen vorhanden ist. Dieses erworbene Pigment lagert sich natürlich nur da ab, wo die Einwirkung stattfindet. Es verschwindet wieder im Laufe von Tagen oder Monaten oder Jahren (je nach Intensität), wenn die betreffende äußere Einwirkung aufhört (Abblassen der Neger bei uns, der Sommerbräunung unserer Gesichter beim Stubenhocken im Winter).

Endlich muß auf Pigmentanomalien hingewiesen werden. Als Hemmungsmißbildung kommt Pigmentmangel vor, sogenannter **Albinismus**. Totaler Albinismus erstreckt sich auch auf Haar- und Augenpigment, so daß das Haar weiß, die Iris farblos, d. h. leuchtend rot durchschimmert. Die Weiße der Haut ist natürlich bei Albinos aus farbigen Rassen am deutlichsten. Die Vererbung von Albinismus wurde jüngst mehrfach studiert, sie folgt den Mendelschen Regeln (s. Pearson 1911).

Partieller Albinismus besteht einmal darin, daß nicht völlige Depigmentierung stattfindet, so daß z. B. solche Negerhaut nicht weiß, sondern nur ganz hellbraun oder hellgrau ist statt chokoladebraun; dann gibt es aber auch partiellen Albinismus derart, daß einzelne Hautbezirke albinotisch sind, andere nicht, es entstehen Fleckungen („Tigermädchen" der Jahrmärkte, „Elsterneger", s. z. B. Frassetto 1913). Die gegenteilige Erscheinung, „Melanismus", wie er bei vielen Tierformen, besonders in der Domestikation, häufig ist, scheint, wenigstens als totaler, zu fehlen. Zu partiellem könnte man die Sommersprossen rechnen, die bei einzelnen menschlichen Gruppen besonders häufig sind, z. B. in Finnland. Bei Europäern sind sie häufiger als bei Japanern und Malaien, bei Europäer-Japaner-Mischlingen besonders häufig (nach Adachi). Von krankhafter Dunkelfärbung kann hier abgesehen werden.

3. Coriumpigment. Das Coriumpigment kommt für die Gesamtfärbung so gut wie nicht in Betracht. Schon vom vierten Embryonalmonat an gibt es in der Lederhaut verzweigte eigentliche Pigmentzellen (also anders wie in der Epidermis). Deren sind es am meisten auf der Dorsalseite, besonders am Nacken und am stärksten am Kreuz. Dieses Pigment ist bei Affen stärker entwickelt, meist derart, daß die Lederhaut durch die Oberhaut dunkel und zwar (Transparenzerscheinung) bläulich durchschimmert. Beim Menschen ist dieses Pigment in so geringer Menge vorhanden, daß es für die Gesamtfärbung so gut wie wirkungslos ist. Nur vorübergehend und stellenweise tritt eine solche zutage als sogenannter „blauer Fleck" oder „Mongolenfleck" (Sakralfleck). In Ostasien lange bekannt, wurde der Mongolenfleck anatomisch zuerst von v. Bälz (1885) und dann eingehend von Adachi (1903) untersucht. Es ist eine Anhäufung jener Pigmentzellen am oberen Ende der Gesäßspalte, so daß diese Pigmentstelle dann blau durch die Oberhaut durchschimmert, von Markstück- bis Handtellergröße. Dieser blaue Fleck tritt kurz vor der Geburt in die Erscheinung und verschwindet all-

mählich im 2. bis 5. Jahre, (Abbildung bei Bälz 1901). Im ersten Jahre haben ihn 89% Japanerkinder, im 2. bis 3. noch 71%, im 19. Jahre noch 3 bis 8%. Er ist offenbar in gleicher Häufigkeit bei allen Mongolen vorhanden, ebenso bei Eskimo und Indianern. Dann ist er festgestellt (aber nicht nach prozentualer Häufigkeit) bei Samoanern, Hawaiern, Javanen, Annamiten, Philippinern, Mulatten Südamerikas und in ein paar Fällen in Zentraleuropa — in Sofia (Bulgarien) bei 0,6% unter 3500 Säuglingen (Wateff 1907). — Ob man phylogenetisch an den Pigmentreichtum der Analgegend mancher Affen, oder an Pigmentreste gerade hier wegen der embryologischen Rückbildungsvorgänge in dieser Gegend denken soll, steht dahin.

Anmerkung. Tatauierung (Tätowierung) bringt Farbstoffkörner (Ruß, Karmin usw.) in die Lederhaut hinein, wo sie einheilen. Ihre Verbreitung, Ausführung, Beziehungen der in Europa geübten Tatauierung zum Verbrechertum usw. gehören nicht mehr zum Gebiet der Anthropologie.

4. Bestimmung der Farbe. Die Untersuchung der Hautfarbe am Lebenden benützt praktisch Musterskalen. Einfache Farbworte, braungelb, braun usw. oder Vergleichsworte olivbraun, kaffeebraun, kupferrot sind zu stark individuell verschieden gebraucht. Von Musterskalen kam früher besonders die Raddesche Farbtafel in Betracht (die zu anderen Zwecken hergestellt ist), weiter hatte man die Brocasche Tafel (Papier), am besten und gebräuchlichsten ist heute die Tafel von v. Luschan (1904) aus Glasmosaikklötzchen. Man muß auf die Verschiedenheiten der einzelnen Hautstellen, auf Besonnung oder Kleiderbleichung usw. (auch künstliche Färbung einschließlich Schmutzfärbung) Rücksicht nehmen.

Die überwiegende Mehrzahl der menschlichen Rassen hat soviel Pigment, daß wir sie farbig nennen können. Wirklich so pigmentarm, daß man im strengsten Sinne des Wortes von Weiß sprechen kann, ist die nordische Rasse (auch wenn natürlich Pigment auch hier vorhanden ist — aber es tritt für die äußere Betrachtung kaum zutage). Nur muß man bedenken, daß auch die weiße Haut des Nordländers leicht bräunlich wäre, wenn er dauernd und in stark besonnten Regionen nackt ginge; aber nie so braun wie etwa die der Mediterraneuropäer. Braun ist der häufigste Ton, er geht zunächst vom Hellbraun des sonnengebräunten Mitteleuropäers (alpine Rasse) über die gesättigten Brauntöne des Mediterraneers, Nordafrikaners, der hellen indischen Stämme und der Vorderasiaten. Unter letzteren fällt oft die besonders weiße Haut vieler Individuen aus semitischen Völkern, auch von Juden bei uns auf. Dann kommen dunklere Brauntöne; die negroiden Gruppen, dann indische und solche der Südsee und Australien zeigen alle Stufen bis zu dunkelstem Schwarzbraun (echtes Schwarz gibt es nicht). Gelegentlich variieren hellere Braun gegen olivbraun, so bei manchen Polynesiern.

Die mongoloide Gruppe (einschließlich Eskimo und Indianer) haben gelbe Töne, von hellem Gelb bis zu dunklem Braun, in dem das Gelb kaum mehr sichtbar. Das Kupferrot und Rot der Indianer ist künstliche Farbe. — Ein genaues Parallelgehen von Pigmentreichtum und geographischer Breite existiert nicht, daß aber ursprünglich die dunkeln Gruppen in den Tropen, helle nur außerhalb der Tropen dauernd lebensfähig waren, darf als sicher angenommen werden. Die helle Haut der nordischen Rasse ist eine singuläre Erscheinung unter allen Rassen.

II. Oberflächenrelief.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Haut zeigt zunächst geringe Unterschiede bezüglich Weichheit, Straffheit, Turgeszenz, Feuchtigkeit. Aber sie scheinen mehr durch die Umwelt bedingt als angeborene Merkmale. Die Haut des nacktgehenden Menschen ist praller, fester und zugleich zarter als die von Kleidern dauernd verhüllte (z. B. Fritsch, Eingeb. Südafrikas, Breslau 1872). Die Haut mancher Wüstenbewohner ist besonders glatt, fest, trocken. Die anatomische Untersuchung zeigte, daß die Leder- und Unterhaut bei Ostasiaten besonders dick zu sein scheint, ebenso bei Negern, bei Beduinen Nordafrikas dagegen besonders dünn.

Anmerkung. Von künstlicher Deformierung kommen die sogenannten Ziernarben in Betracht. In Schnitt- und Stichwunden wird Asche, Kalk oder andere ätzende und reizende Substanz gebracht, so daß sich dicke wulstartige Narben bilden — eine Sitte, die sehr weit und in fast allen Erdteilen verbreitet ist.

Als Sonderbildung der Haut sei noch das Vorkommen einer bis in die Mitte der Grundglieder gehende Schwimmhautbildung zwischen 5. und 4. seltener 4. und 3. Finger erwähnt, eine individuelle (Hemmungs-, Miß-) Bildung. Beim Schimpansen scheint solche Hautfalte die Regel.

Am meisten Interesse aber hat das Oberflächenrelief an Handfläche und Fußsohle. Auf der Handfläche sieht man zunächst stärkere Linien (z. B. die M-Figur), das sind die Beuge- oder allgemein Bewegungsfalten der Haut; so sind an der Innenseite der Fingergelenke quere Beugefalten (außen sozusagen Stauungsfalten) an der Daumenwurzel eine mächtige Falte, die diese im Bogen umzieht und so den Ballen abgrenzt. Eine Vergleichung von Affen- und Menschenhänden zeigt, wie

Hepburn (1893) dartut, daß der Verlauf der Linien sich nach der Muskelanordnung richtet, sie gehen in der eigentlichen Handfläche bei Affen fast quer, erst mit der typisch menschlichen starken Ausbildung des Daumen- und Kleinfingerballens nehmen sie die Schrägheit („M") an und die mittlere quere erreicht den Kleinfingerrand nicht mehr. Am menschlichen Fuß werden sie (abgesehen von den Zehenfurchen) im Gegensatz zur Hinterhand der Anthropoiden rudimentär. Die Hautfalten im Gesicht und sonst am Körper sind anthropologisch noch nicht bearbeitet.

Außer diesen Beugefalten hat aber die Haut ein feines Relief zahlreicher dünner, gruppenweise parallel verlaufender Bogenlinien, die aus feinen Leisten bestehen, den „Tastleisten". Es sind die Umbildungen der Tastballen niederer Primaten. Solche waren an den Zehenspitzen, apicale nach Wilder (1902, 1904); denen entsprechen die Leistensysteme der Fingerbeeren; dann je zwischen zweien der vier langen Finger auf der Handfläche, also drei sogenannte palmare; dann einer oder zwei des Hypothenar (Kleinfingerballen) und einer des Thenar. Die Leisten, ursprünglich konzentrische Ellipsen oder konzentrische längs- oder quergestellte Bogensysteme, nehmen alle möglichen Formen an; man hat einfache schräg gestellte Bogenschleifen, Spiralen, Ellipsen, Kreise, gegeneinander gerichtete Doppelwirbel (Doppelspiralen). Gegen das vorderste Gelenk zu geht die Figur der Fingerspitze in die ungefähr queren Leisten der hinteren Fingerpartie über; die Übergangsstelle bildet ein kleiner Dreistrahl (Triradius). Solche trennen auch die Palmarballen unter sich und von den anderen ab; man kann die Leisten je eines zu solchem Triradius gehörigen Systems zählen und benützt eine ziemlich komplizierte Nomenklatur (Wilder, Schlaginhaufen). Man bezeichnet die „Triradien" mit Ziffern, ebenso die Felder zwischen ihnen und beobachtet, in welchem Felde jeder Triradiusstrahl endet. Danach gibt es durch Kombination der verschiedenen Verlaufe einzelne prägnante Typen, die durch Formeln bezeichnet werden. Es gibt Formeln, die man als primitiv auffassen muß, bei Affen vorkommend, und stärker abgeänderte, häufige und seltene. Je die betreffende Form ist jedem Individuum angeboren und unveränderlich. Die Zahl der Leisten, die eine Figur bilden, ihre Anordnung, Richtung usw. sind derartig variabel, daß Millionen von Kombinationen schon allein für die 10 Finger entstehen, so daß unter vielen Millionen Individuen keine zwei ein völlig identisches Hautrelief haben. Dadurch ist dieses Relief das weitaus beste Mittel zur Identifizierung von Individuen.

Am Fuß sind die Liniensysteme durch die Umbildung zum Teil stark abgeändert; Schlaginhaufen (1905) hat das Fußsohlenrelief einer äußerst gründlichen Bearbeitung unterzogen.

Durch zahlreiche schöne Untersuchungen (vgl. Schlaginhaufen [1905], Wilder [1902, 1904]) — Literatur bei diesen — dann Whipple, Féré, Galton und andere) sind wir über die morphologische Bedeutung der einzelnen Liniensysteme und vorkommenden „Formeln" recht gut orientiert, die Primaten sind im ganzen (besonders für die Fußsohle) gut durchgearbeitet — es kann hier nur auf die Spezialliteratur verwiesen werden. Auch bezüglich der Rassenunterschiede innerhalb des Menschen liegen einige Ergebnisse vor: Wilder (1904) hat Anglo-Amerikaner, Neger Nordamerikas und Maya-Indianer untersucht, Schlaginhaufen (1905, 1906) Zentraleuropäer (Schweiz), Westafrikaner, Tamilen und Singhalesen, van der Sande (1907) Papua aus Holländisch Neu-Guinea, Loth (1910) Polen. Progressive Formeln und Typen zeigen in relativ großer Zahl die Indier, dann kommen die Polen, die Anglo-Amerikaner und die Schweizer; regressive dagegen die Maya. Gerade die Rassenuntersuchung verlangt hier noch viel Arbeit — man weiß über so sehr viele noch gar nichts und man bedarf sehr großer Individuenzahlen, sonst wird man zunächst Rassenunterschiede finden, die bei Vermehrung des Materiales wieder verschwinden, wie es beim Studium der Rassenunterschiede der Hirnfurchen gegangen ist. — Die Technik zur Untersuchung der Hand- und Fußleisten benützt Hautabdrucke. Man nimmt am besten die gewöhnlichen Stempelkissen mit schwarzer Farbe und drückt die dadurch gefärbte Handfläche oder Fußsohle auf Papier ab, die Finger werden einzeln besonders abgedrückt, indem man sie über das Kissen und dann das Papier abrollt. Genaue Anweisung gibt Schlaginhaufen im Anthropologischen Korrespondenzblatt 1912. Die Resultate werden auf besonderen Beobachtungsblättern gesammelt.

Infolge ihrer lebenslänglichen Beständigkeit und individuellen Variabilität (s. oben) bietet die Untersuchung der Tastleisten von Hand und Fingern — neuestens Daktyloskopie genannt — ein ausgezeichnetes Mittel zur Identifizierung von Personen. Für den Kriminaldienst ist sie daher methodisch ausgebildet worden. Man ordnet die Fingerabdrucke nach bestimmtem, auf Zahl und Anordnung der Leisten beruhendem System in einzelne größere Gruppen, man findet auf diese Art leicht, ob ein gegebener Abdruck in der bestehenden Sammlung (etwa von Verbrecherhänden) vorhanden ist. Alle großen Kriminalinstitute benützen heute die Dakty-

loskopie. Abdrucke, die Finger auf Glas oder dergleichen zurücklassen, werden durch chemische Maßnahmen, Photographie usw. sichtbar gemacht, es ist eine hochentwickelte Technik geworden. Anleitungen und Lehrbücher der Daktyloskopie für Kriminalisten von Vucetich 1904, von Windt und Kodiček 1904 und anderen. — Auch Unterschiede in der Häufigkeit der Leistenformeln zwischen Normalen und Geisteskranken und Verbrechern will man gefunden haben — die Untersuchungen beruhen bisher auf viel zu kleinem Material.

III. Derivate (Abstammungsprodukte) der Haut.

Die Epidermiszellen lassen aus sich Horngebilde hervorgehen, Haare, Nägel, Schwielen und Drüsen. (Bezüglich „Haar" s. eigenen Artikel, bezüglich Milchdrüse [Brust] s. Artikel „Körperformen des Menschen").

Die Nägel sind primatenmorphologisch recht interessante Gebilde, ihre Stammesgeschichte ist recht gut bearbeitet (s. Friedenthal [1910]). Der flache Daumennagel ist der „menschlichste", schon Halbaffen haben einzelne solche flachen Nägel. — Rassenanatomisch scheinen keine Unterschiede zu bestehen; krallenartig gekrümmte lange Nägel (chinesische Asketen) kommen nur mangels natürlicher Abnützung oder Beschneidung sozusagen künstlich gepflegt zustande.

Typische Schwielen, wie die zum Teil außerordentlich dicken, aus richtig verhornter Epidermis bestehenden Gesäßschwielen der niederen Affen, hat der Mensch nicht. Hautverdickung, die ganz den Charakter von Schwielenbildung hat, besteht an der Fußsohle, vor allem am Zehenballen und der Ferse, gelegentlich an der Handfläche — stärkere Grade und sonstige Schwielen sind aber pathologisch.

Die Schweißdrüsen des Menschen sondern höchstwahrscheinlich — Gewißheit besteht nicht — bei den verschiedenen Rassen chemisch etwas verschiedenes Sekret ab, wodurch sich ein verschiedener Rassengeruch ergäbe (vgl. den Artikel „Rassenphysiologie", Bd. 8, S. 117). Daß die Schweißdrüsen der Achselhöhle (nur diese!) bei der Präparation mit Messer und Pinzette als gelbliche Masse sichtbar gemacht werden können, wie es bei uns dem Anatomen geläufig ist, wird von Japanern für ihre Rasse geleugnet (Adachi, Globus 1903). Unterschiede an den anderen Drüsen (Talgdrüsen, Ohrschmalz-, Augenbutter-, Präputial- usw. Drüsen) sind nicht bekannt.

Literatur. ***Adachi,*** *Hautpigment beim Menschen und bei den Affen. Zeitschr. f. Morph. u. Anthr.,* VI, *1903.* — ***Bälz,*** *Körperliche Eigenschaften der Japaner. Mitt. deutsch. Ges. f. Nat. u. Völker Ostasiens,* IV, *1885.* — ***Derselbe,*** *Zeitschr. Ethnol., 1901.* — ***Frassetto,*** *Albinismo parziale ereditario. Rivista Antr.,* 17, *1912. (Lit. — auch Atti Soc. Rom. Antr., 1910).* — ***Frédéric,*** *Zur Frage des Albinismus. Zeitschr. f. Morph. u. Anthr.,* X, *1907.* — ***Friedenthal,*** *Beiträge zur Naturgeschichte des Menschen,* V. *Jena 1910.* — ***Hepburn,*** *The integumentary grooves on the palm etc. Journ. of Anat. and Phy.* 27 *1893.* — ***Loth,*** *Hautleistensystem der Polen. Zeitschr. f. Morph. u. Anthr.,* 13, *1910.* — ***v. Luschan,*** *.... Technik der phys. Anthropologie. Zeitschr. Ethnol. 1904. (Hautfarbentafel.)* — ***Pearson, Nettleship and Usher*** *A Monograph on Albinism in Man. London 1911.* — ***v. d. Sande,*** *[betr. Hautleisten] in: Nova Guinea,* III. *Leyden 1907.* — ***Schlaginhaufen,*** *Das Hautleistensystem der Primatenplanta. Morph. Jahrb. 33, 1905 (Lit.).* — ***Derselbe,*** *Palma und Planta der Vorderinder und Ceyloner. Zeitschr. Ethnol., 1906.* — ***Derselbe,*** *Beobachtungsblatt und Anleitung zur Aufnahme von Hand- und Fußabdrücken. Anthr. Korrespbl. 1912.* — ***Schwalbe,*** *Hautfarbe des Menschen. Mitteil. anthr. Ges., Wien 1904.* — ***Wateff,*** *Taches pigm. chez les enfants bulgares. Bull. Soc. d'Anthr., Paris 1907.* — ***Wilder,*** *Palms and Soles. Amer. Journ. Anat.,* I., *1902.* — ***Derselbe,*** *Racial differences in Palm and Sole Configuration. Ebenda* VI. *1904.*

E. Fischer.

Hautdecke der Tiere.

1. Begriff und allgemeiner Bau. 2. Differenzierung der Oberfläche der Protozoen. 3. Haut der wirbellosen Metazoen: a) Coelenteraten. b) Würmer. c) Echinodermen. d) Arthropoden. e) Mollusken. f) Tunicaten. 4. Haut der Wirbeltiere: a) Allgemeiner Bau und Organe der Haut. b) Amphioxus. c) Cyclostomen. d) Selachier. Haut im allgemeinen, Hautzähne, Hautsinnesorgane. e) Ganoiden, Teleostier und Dipnoer. Allgemeines, Schuppen, Hautsinnesorgane, Leuchtorgane, Perlorgane. f) Amphibien. Oberhaut, Drüsen, Lederhaut, Schuppen, Hautsinnesorgane, Hautwarzen, erste Krallenbildungen. g) Reptilien. Oberhaut, Lederhaut, Hornschuppen, Knochenschuppen, Terminalorgane (Krallen), Schenkelporen, Tastorgane. h) Vögel. Allgemeines, Hornschnabel, Bürzeldrüse, Terminalorgane (Krallen), Tastorgane, Federn. i) Säugetiere. Allgemeines, Epidermis (Oberhaut), Corium (Lederhaut), Fettpolster, Hautdrüsen (tubulöse oder Schweißdrüsen, alveoläre oder Talgdrüsen, Milchdrüsen), Terminalorgane (Krallen, Nägel, Klauen und Hufe), Haare, Horn- und Geweihbildungen, Hautskelettbildungen, Tastorgane.

1. Begriff und allgemeiner Bau. Die Haut grenzt den Körper nach außen ab. Schon diese mechanische Bedeutung beeinflußt ihren Bau. Die entwickelungsgeschichtliche Grundlage der Haut bildet eine oberflächliche Zellenlage, die man als

das äußere Keimblatt, das Ektoderm zu bezeichnen pflegt (Oberhautepithel). Die Zellen dieses Keimblattes sind alle empfindlich, reagieren aber sehr verschieden auf die Reize, die von seiten des umgebenden Mediums auf sie wirken. Zum mechanischen Schutz versehen sie sich mit einer Membran, einer Cuticula. ~~(Deckzellen).~~ Andere Zellen bilden an ihrer freien Oberfläche Flimmerhaare aus, ihre Bewegungen dienen der Lokomotion sowie der Respiration durch fortwährenden Wechsel des umgebenden Wassers. Wiederum andere Elemente bilden im Innern ihres Plasmakörpers verschiedene Substanzen, Sekrete aus, die an der Körperoberfläche abgesondert werden und dabei dem Organismus in verschiedenem Sinne dienen. Endlich bilden sich viele Zellen als sensible und sensorische Elemente aus. Die äußeren Reize aufnehmend werden sie zu empfindenden Elementen, die die Grundlage der verschiedenen Sinnesorgane darstellen. An Stelle der Cuticularbildungen kommt es bei Wirbeltieren unter der Ausbildung eines reichlich geschichteten Oberhautepithels und unter chemisch-physikalischer Veränderung der Zellen im Prozeß der Verhornung zur Bildung einer komplizierten Hornschicht an der Oberfläche der Haut.

Bei vielen Wirbellosen bildet das ektodermale Epithel den einzigen Bestandteil der Haut. Bei höheren Wirbellosen aber sowie bei allen Wirbeltieren tritt zu diesem Oberhautepithel eine unterliegende Schicht von Bindegewebe hinzu, wodurch zwei Schichten unterscheidbar werden, die zusammen die Haut oder das Integumentum commune (die Cutis) bilden: 1. Die Oberhaut oder die Epidermis, ein Epithelgewebe, und 2. die Lederhaut oder das Corium, ein fibrilläres Bindegewebe.

Die Haut bleibt nicht immer glatt, sondern sie bildet mannigfaltige Organe aus, die dem Organismus in verschiedenem Sinne dienen. Schon bei Wirbellosen bilden sich von der Epidermis ausgehende Borsten, Drüsen, Parapodien aus. Bei den Wirbeltieren unterscheidet man Epidermoidalorgane und Organe der Lederhaut. Erstere als Drüsen verschiedenster Art, als Hautsinnesorgane, Tastkörperchen, ferner als Hornorgane, Krallen, Nägel, sowie Haare, letztere als Zähne, Schuppen und Federn, bei deren Anlage neben der Epidermis die bindegewebige Lederhaut eine wesentliche Rolle spielt. Sie dient der Ernährung der Organe, da sie die Blutgefäße enthält, außerdem verlaufen in ihr die Nerven. Man kann auch absehen von der Beteiligung des einen oder anderen Bestandteils des Integumentes und die Organe einteilen in 1. Hautdrüsen, 2. Hautsinnesorgane, 3. Hornorgane, 4. Schuppen und 5. Hartgebilde des Integumentes.

2. Differenzierung der Oberfläche des Protozoenkörpers. An der Oberfläche des Plasmakörpers einzelliger Organismen treten Sonderungen auf, welche als Grundlage für die Integumentbildung der Metazoen aufgefaßt werden können (Lit. 1, 4, 8). Während bei Amöben und Rhizopoden der oberflächliche Teil des Plasmakörpers als Ektoplasma nur den empfindlicheren und beweglicheren Teil des Organismus darstellt, mithin den in animalem Sinne höherstehenden Teil repräsentiert, ohne daß besondere Strukturen hervortreten (das Plasma erscheint nur heller als das Entoplasma), sehen wir bei den Infusorien schon dreierlei Sonderungen an der Oberfläche auftreten (Fig. 1): 1. Feine Cuticularbildungen, als mechanischen Abschluß und Schutz gegen die Außenwelt. Wir finden Cuticularbildungen an der Oberfläche der Haut sämtlicher Wirbellosen, sowie aller wasserlebenden Wirbeltiere. 2. Cilien, Flimmerhaare, welche der Lokomotion dienen oder bei festsitzenden Formen (Vorticellen u. a.) als Strudelorgane funktionieren; solche dienen der Erneuerung des umgebenden Mediums, also der Atmung und der Herbeiholung von Nahrungsmaterial. Im gleichen Sinne findet man ein Flimmerkleid an den Oberhautzellen vieler Metazoen ausgebildet.

3. Trichocysten: das sind feinste Tröpfchen Flüssigkeit, deren Inhalt bei gewissen Reizen ausgestoßen wird und sich im umgebenden Medium auflöst. Sie repräsentieren erste Drüsenapparate der Oberhaut, die neben ihrer exkretorischen Bedeutung auch als Schutzeinrichtungen für den Organismus dienen, da das Exkret giftige und ätzende Substanzen enthält zur Abwehr von Feinden. Diesen feinsten Exkretionsorganen schließen sich kontraktile Vakuolen an von größerer Ausbildung, rein als Exkretionsorgane dienend. Während hier das Plasma einer einzigen Zelle die integumentalen Einrichtungen ausbildet, werden bei Metazoen,

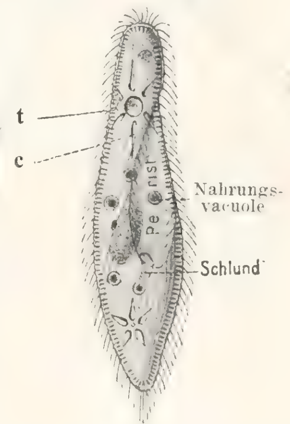


Fig. 1. Infusorium (Paramaecium). c Cilien. t Trichocysten. Aus Bütschli.

d. h. allen mehrzelligen Organismen, sowohl Wirbellosen wie Wirbeltieren, zur Ausbildung des Integumentes viele Tausende von Zellen verwendet. Die anatomische spezielle Gestaltung dieser Integumentzellen spielt sich aber so ab, daß ihr Verhalten aus den Befunden bei Protozoen durchaus verständlich wird. Cuticulae und Cilien bilden sich genau so aus wie bei Infusorien, und an Stelle der feinen Exkrettröpfchen findet man ganze Zellen, deren Plasmakörper sich mit Sekrettropfen füllt, welche der Zellkörper ausbildet, um sie nach außen zu entleeren. Auch diese Drüsenzellen dienen dem Organismus in verschiedenem Sinne, als Exkretions- und Schutzorgane. Es knüpfen sich also die Befunde des Integumentes der Metazoen an Einrichtungen der Protozoen zwanglos an. Die komplizierten Einrichtungen sind bei Protozoen in elementarer Form vorgebildet.

Auf zwei weitere Differenzierungen im Ektoplasma der Rhizopoden und Infusorien, welche kompliziertere Sonderungen im Integument der Metazoen vorbereiten, sei noch hingewiesen: 1. Die Ausbildung von Hartskeletten bei Radiolarien aus Kieselsäure, bei Foraminiferen aus Kalksalzen (Fig. 2). Hierbei handelt es sich darum, daß die lebende Substanz der Zelle anorganische Stoffe bestimmter Art in sich aufnehmen kann und in charakteristischer Form in ihrem Körper zur Ablagerung bringt; sie baut sich auf diese Art ein stützendes Skelett, das sehr zierliche Form zeigen kann. Wir werden sehen, daß auch bei Metazoen die Ausbildung von Hautskeletten sehr verbreitet ist, ja bei Wirbeltieren findet die erste Ausbildung der Hartgewebe, welche den Ausgangspunkt für das knöcherne Innenskelett darstellt, im Integument statt. Hier sind es nur viele Zellen, welche die anorganischen Substanzen aufnehmen und dann zur Ablagerung bringen (Hautzähne und Knochenschuppen der Fische). 2. Im Ektoplasma vieler Infusorien treten feine Fibrillen (Myoneme) auf, die, parallel, meist längs oder leicht schräg verlaufen und kontraktil sind. Sie sind ebenfalls durch Verdichtung aus der lebenden Substanz entstanden und dienen neben dem Cilienkleid in besonderer Art der Gestaltsveränderung und Lokomotion dieser Organismen. In diesem Fibrillenmantel sehen wir in einfachster Form den Hautmuskelschlauch der Metazoen (Coelenteraten, Würmer, Arthropoden u. a.) vorbereitet (Literatur bei Bütschli und Schneider).

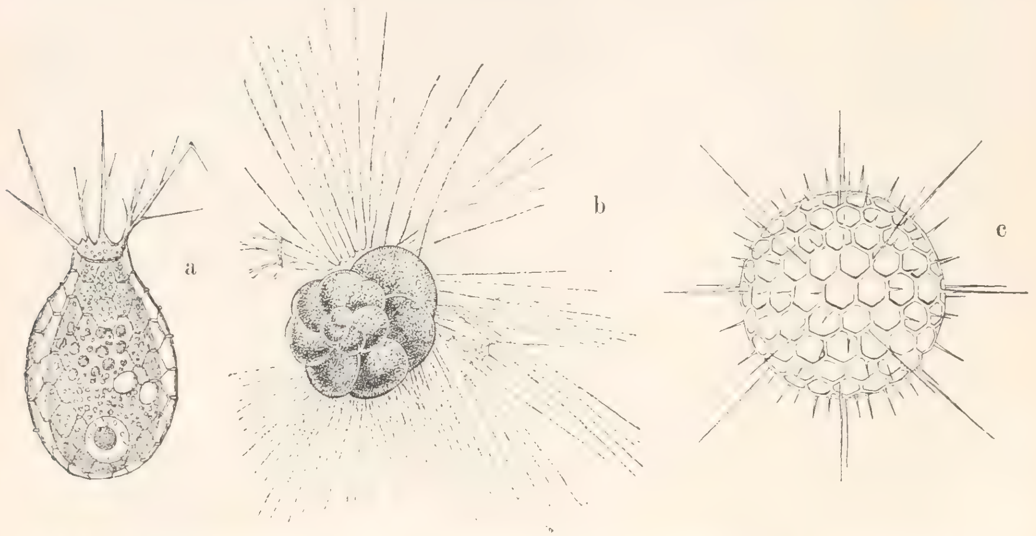


Fig. 2. Verschiedene Rhizopoden zur Demonstration der Hautskelette. a Euglypha mit Chitinschale, b Rotalia mit Kalkschale, c Kieselskelett eines Radiolars. Aus Boas.

3. **Haut der wirbellosen Metazoen.** Die Haut wird bei den niederen Formen nur durch das ektodermale Epithel gebildet, dessen Zellen in mannigfaltiger Weise, teils als Deckzellen, als Flimmerzellen, als Drüsenzellen, als Sinneszellen ausgebildet sind. Bei manchen Formen spielt das Oberhautepithel auch eine große Rolle bei der Ausbildung der Körpermuskulatur und des Nervengewebes, Gewebsformationen, die dauernd in Verbindung mit dem Oberhautepithel bleiben können. Es sind dabei auch weitere Beziehungen zu dem darunterliegenden Bindegewebe erkennbar, ohne daß man indessen dieses Bindegewebe schon, in den Dienst des Integumentes getreten, als einen Bestandteil der Haut beurteilen dürfte. Die erste

Beziehung dieses Bindegewebes zum ektodermalen Epithel kommt vielmehr den Epithelmuskelelementen zugute. Das Bindegewebe unter dem Oberhautepithel ist ein Teil des allgemeinen Körpermesenchyms, in welches es kontinuierlich übergeht, und mit dem es vollkommen übereinstimmt. Bei den höheren Wirbellosen kann man zwei Typen der Oberhaut unterscheiden: das Oberhautepithel ist ein schleimbildendes Gewebe, oder es ist mit einer dicken Cuticula versehen und besitzt keine Schleimzellen mehr. Ersterer Zustand besteht bei Coelenteraten, Würmern und Mollusken, letzterer bei Arthropoden und Tunicaten. Bei den meisten Formen findet sich in embryonalen Stadien ein flimmerndes Epithel an der Oberhaut. Einen großen Fortschritt zeigt die Haut in ihrer Ausbildung, wenn das unterliegende Bindegewebe engeren Anschluß an das Oberhautepithel genommen hat und als Lederhaut in ihren Dienst getreten, sich dieser neu erworbenen Aufgabe entsprechend ausbildet. Das ist bei Ringelwürmern und Mollusken nur angedeutet, bei Echinodermen und Cephalopoden aber stärker entfaltet.

Bei den verschiedenen Klassen der Wirbellosen findet man Folgendes:

3a) Coelenteraten. Bei Spongien: Die Oberhaut ist nur durch Deckepithel dargestellt. Embryonal ist es als flimmerndes Zylinderepithel ausgebildet, später bei den meisten Formen durch große platte polygonale Zelltafeln gebildet, deren Kerne, zentral angeordnet, leicht nach außen prominieren, oder mit reichlicherem zentralen Plasma in das unterliegende Mesenchym in verschiedenem Grade eingesunken sind. Im letzteren Falle gehen zarte Plasmafortsätze von diesen Zellen weiter ins unterliegende Gewebe hinein. Nur in wenigen Fällen findet man auch bei erwachsenen Formen Flimmerepithel. Dies ist die einfachste Form, in welcher die Oberhaut bei wirbellosen Metazoen überhaupt ausgebildet ist (Lit. 8 und 20).

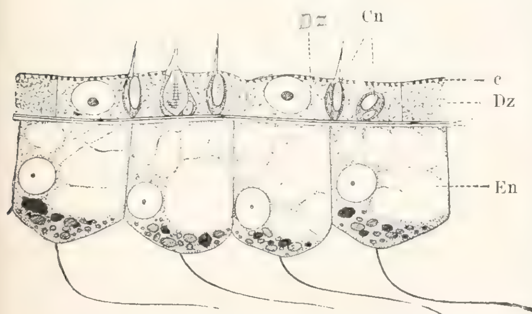


Fig. 3. Körperschichten von Hydra. Dz Deckzellen des Hautepithels mit Cuticula (c), Cn Cnidoblastenzellen, En Darmepithel. Aus Hatschek.

Bei Cnidariern ist das stets einschichtige Oberhautepithel, das allein die Hautdecken darstellt, meist aus kubischen, zylindrischen oder lang faserförmigen Zellen gebildet. Die Zellen sind sehr verschiedenartig ausgebildet und die verschiedenen Formen liegen regellos zerstreut in dem Epithel. Die Deckzellen sind mit feinen, von Porenkanälchen durchsetzten Cuticularsäumen an ihrer freien Oberfläche versehen (Fig. 3). An ihrer Basis besitzen diese Deckzellen bei Hydrozoen kontraktile Fortsätze (Epithelmuskelzellen). Zwischen den Deckzellen, die in ihren Zellkörpern Sekrettropfen verschiedener Art enthalten können, liegen Schleimzellen zerstreut (Fig. 4), sowie

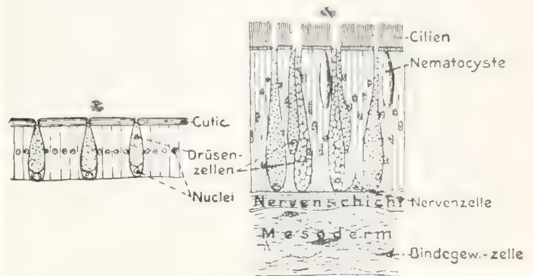


Fig. 4. Senkrechter Schnitt der Oberhaut einer Aktinie, Deckzellen mit Cilien, Drüsenzellen. Nach Bütschli.

Fig. 5. Oberhautepithel eines Regenwurms. Nach Bütschli.

die für diese ganze Gruppe charakteristischen Cnidoblastenzellen (Nesselkapseln): Epithelzellen von sehr kompliziertem Bau, von denen als wesentlich zu sagen ist, daß sie eine mit ätzender Flüssigkeit gefüllte Vakuole enthalten, in deren Innerem ein spiralig aufgewundener Faden sich findet (Fig. 3). Ueber die Oberfläche der Zelle ragt ein feiner Stift, das Cnidocil, hervor, auf dessen Reizung jener spiralige Faden mit dem Inhalt der Vakuole herausgeschleudert wird (Lit. 4). Sie sind Schutzorgane, ähnlich wie die Trichocysten der Infusorien. Bei Hydroidpolypen, Medusen und Korallen zeigt die Oberhaut im wesentlichen das gleiche Verhalten, nur an der Basis des Epithels spielen sich Ausbildungsvorgänge ab, die zur Bildung von komplizierten Muskelelementen (epitheliale und epithelogene Muskelbänder) sowie eines Nervenplexus führen, worüber des Genaueren im Artikel „Gewebe" dieses Wörterbuches nachzusehen ist.

3b) Bei Würmern ist das Oberhautepithel stets als einschichtiges Zylinderepithel ausgebildet. Zwischen den mit kompliziertem Cuticularsaum versehenen Deckzellen sind Schleimzellen in großer Zahl regellos zerstreut. Es sind zum Teil kleine Becherzellen, deren Kerne abgeplattet an der Basis der Zelle liegen. Ihr Zellkörper ist mit glashellen oder kleinen trüben Schleimtröpfchen erfüllt (Fig. 5). Bei manchen Ringelwürmern (Hirudineen, Blutegel) sind die Schleimzellen größer ausgebildet und sinken mit ihren Zellkörpern tief in das unterliegende Bindegewebe hinein. Ein feiner halsartiger Teil des Zellkörpers tritt zwischen den Oberhautzellen zur freien Oberfläche und stellt einen einfachen Ausführgang der Drüsenzelle dar. Bei diesen Anneliden ist unter dem Epithel eine zarte Lage von fibrillärem Bindegewebe nachweisbar, die man als erste Anlage

einer Lederhaut auffassen kann, sie zeigt aber noch keine weitere Sonderung.

3c) Bei Echinodermen zeigen die Larven eine Oberhaut aus flimmerndem Zylinderepithel gebildet. Bei erwachsenen Tieren verliert das Oberhautepithel seine Bedeutung, besteht nur aus einer Lage platter Zellen oder ist in vielen Fällen überhaupt nicht mehr nachweisbar. Das Bindegewebe der Lederhaut beherrscht die Ausbildung des Integumentes. Es besteht nicht mehr aus einfachem fibrillären Bindegewebe, sondern in seiner Grundsubstanz sind Kalksalze in reichlicher Menge abgelagert. Dadurch kommt ein fester Hautpanzer zur Ausbildung, der im besonderen sehr verschieden sich darstellt. Man unterscheidet Kalkplatten, die durch unverkalktes fibrilläres Gewebe verbunden sind. Mit den Kalkplatten sind Muskeln in Beziehung. Bei Holothurien besteht eine Epidermis aus Zylinderzellen mit vielen Drüsenzellen. Darunter ist eine Lederhaut, an der man zwei Lagen, eine oberflächliche, schwächere Kalksalze enthaltende und eine tiefere aus fibrillärem Bindegewebe bestehende Lage unterscheiden kann. An bestimmten Stellen treten die Kalkplatten zurück und die Oberhaut zeigt Zylinderepithel mit basalen Stützfasern und oberflächlichen Cuticularsäumen. An der Basis ist stets ein Nervenplexus ausgebildet. Das findet sich an den Füßchen der Asteroiden, sowie an der Unterfläche der Arme. An letztgenannter Stelle kommen auch lokal Drüsenzellen vor. Pigmentierte Bindegewebszellen sind vielfach zwischen die Epidermiszellen eingewandert. Mit dem Nervenplexus in Beziehung stehende Sinneszellen werden angenommen, treten aber nicht durch besondere Struktur hervor (Lit. 7 u. 20).

3d) Das Integument der Arthropoden zeigt ein ganz anderes Verhalten: hier spielt die Epidermis die Hauptrolle. Man findet sie als einfache Lage großer kubischer oder zylindrischer Zellen (Hypodermis), welche an ihrer Oberfläche eine mächtige Cuticula ausbilden. Diese besteht bei vielen Formen aus Chitin in mehr oder weniger mächtiger Schicht bei Myriopoden, Arachniden und Insekten. Schleimzellen fehlen gänzlich (Fig. 6). Hier mag wohl das äußere Medium eine Rolle spielen, die Oberhaut ist völlig lufttrocken. Man darf übrigens den Einfluß des äußeren Mediums nicht überschätzen, denn bei den im Wasser lebenden Crustaceen findet sich diese Form der Oberhaut in gleicher Weise. Bei vielen Krebsen ist die Cuticula nicht nur aus Chitin gebildet, sondern sie enthält reichlich Kalksalze eingelagert und besitzt eine sehr komplizierte Struktur.

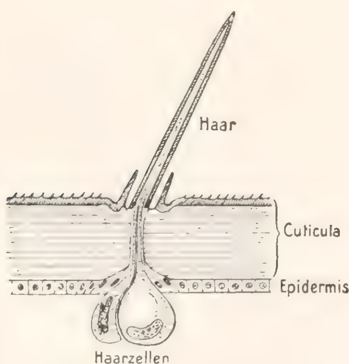


Fig. 6. Senkrechter Schnitt durch die Oberhaut einer Raupe. Nach Bütschli.

Die Chitincuticula kann dem allgemeinen Körperwachstum nicht folgen, sie wird deshalb bei Insektenlarven im Vorgang der Häutung mehrfach abgeworfen und durch eine neu ausgebildete, unter ihr entstandene ersetzt. In die Cuticula treten von den Epidermiszellen zahlreiche Plasmafortsätze ein, wodurch diese Membran von feinen senkrecht aufsteigenden Kanälchen durchsetzt erscheint.

Drüsenzellen und schlauchförmige Drüsen sind bei Arthropoden zahlreich ausgebildet: Speicheldrüsen der Insekten, Spinndrüsen der Raupen. Auch die Tracheen der Insekten sind aus Hautdrüsen entstanden. Bei Peripatus durch Einsenkung der Oberhaut vorbereitet, sind sie bei Insekten zu weit verzweigten Röhren geworden, deren Wand noch die Bestandteile der Oberhaut erkennen läßt, in Form platter polygonaler Epithelzellen, die der Hypodermis entsprechen und einer feinen, das Lumen jener Röhren direkt begrenzenden Cuticula mit der Struktur eines feinen Spiralfadens. Bei Myriopoden und Insekten sind sie segmental angeordnet und münden paarig in jedem Segment in der Seitenlinie des Körpers mit feinen Spalten, den Stigmen, nach außen. Bei Spinnen sind sie an Zahl vermindert, die wenigen aber stärker entfaltet. Weit verbreitet finden sich bei Arthropoden Borstenbildungen der Haut, die als Chitinbildungen von einem in die Tiefe gesenkten Keimlager von Hypodermiszellen ausgebildet werden (Fig. 6).

3e) Die Mollusken besitzen eine zarte Oberhaut, aus einfachem Zylinderepithel gebildet, dessen Elemente zum großen Teil als Deckzellen an der freien Oberfläche einen feinen Cuticularsaum tragen. Dazwischen aber sind Schleimzellen, zum Teil als kleine, zum Teil als große in die Tiefe mit ihrem Zellkörper eingesenkte flaschenförmige Elemente reich verbreitet (Fig. 7). Auch kompliziertere Drüsenorgane kommen als Einsenkungen des Ektoderms bei Gastropoden zur Ausbildung. In Jugendzuständen ist auch hier Flimmerepithel sehr verbreitet.

Besondere Ausbildung nimmt die Haut der Mollusken im Dienste der Atmung und der Schalenbildung. Das Kiemenepithel ist Deckepithel. In bestimmter Anordnung findet man Zellen mit Wimperblättchen und mit kräftigen Cilien. Dazwischen treten auch kleine Schleimzellen von Becherform in Gruppen und streifenförmiger Anordnung auf. Die Hartgebilde der Molluskenhaut sind alle epidermoidaler Herkunft. Den einfachsten Befund bieten die Schalen der Chitonen. Ihnen schließen sich die Schalen der Muscheln und Schnecken, sowie diejenigen der Cephalopoden an. Den Ausgangspunkt für die Bildung der Schale bildet eine vom Epithel abgesonderte Cuticula (Periostracum). Unter dieser dünnsten Schicht kommt eine aus Kalkprismen bestehende mächtigste Lage (Ostracum) und unter dieser folgt die durch ein verfilztes Faserwerk mit dazwischen gelagerten Kalksalzen bestehende Perlmutterschicht (Conchyolin). Bei allen Mollusken besteht unter der

Epidermis eine Bindegewebsschicht, mit welcher das Oberhautepithel in inniger Verbindung steht. Die Zellen des letzteren senden oft tief in das

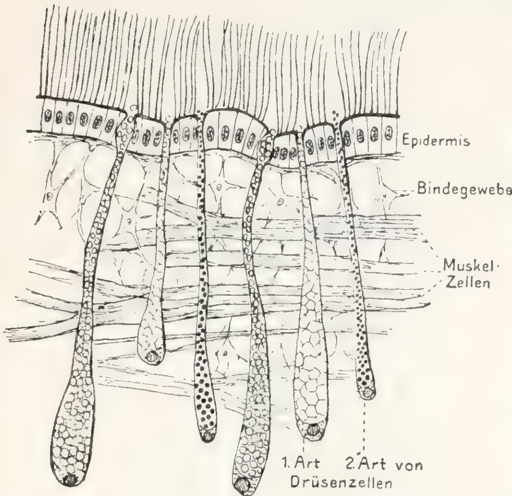


Fig. 7. Oberhaut einer Muschel (Innenseite des Mantelrandes) mit großen einzelligen Drüsen. Nach Bütschli.

Bindegewebe sich erstreckende Fortsätze hinein. Da dieses Bindegewebe ohne Grenze in das allgemeine Körpermesenchym übergeht, kann man aber nicht von einer eigentlichen Lederhaut sprechen. Nur bei den Cephalopoden (Tintenfischen) ist eine Lederhaut abgrenzbar. Zwischen die Bindegewebsfibrillen sind Farbstoff tragende Zellen, Chromatophoren, eingelagert. Diese enthalten in ihrem Zellkörper feinkörniges Pigment verschiedener Art und da die Zellen mit beweglichen Fortsätzen versehen sind, welche von den Zellen ausgeschickt und eingezogen werden können, veranlassen sie einen Farbenwechsel der Haut. Aehnliches begegnet uns auch bei manchen Wirbeltieren wieder. Die Chromatophoren der Cephalopoden stehen auch mit glatten Muskelzellen in Verbindung (Lit. 4, 7, 20).

3f) Bei Tunicaten zeigt das Integument eine ganz besondere Ausbildung: Bei Larven und Jugendformen besteht Zylinderepithel mit stark entwickeltem Flimmerkleid. Später kommen Deckzellen zur Ausbildung, welche Cuticularsäume an der Oberfläche abscheiden. Die Cuticula nimmt nicht nur an Dicke beträchtlich zu, sondern es rücken auch viele von den ektodermalen Bildungszellen in sie hinein, indem sie sich aus dem epithelialen Verbande lösen. Die Zellen stehen durch verästelte Fortsätze ihrer Plasmakörper untereinander in Verbindung. Die Substanz der nun zellenhaltigen Cuticula besteht nicht mehr bloß aus Chitin, sondern man hat Cellulose in ihr nachgewiesen. So kommt der dicke Mantel der Tunicaten zustande, der das Aussehen und auch annähernd die Konsistenz von Knorpel hat, mit dem er aber geweblich sonst gar nicht vergleichbar ist.

4. Die Haut der Wirbeltiere. 4a) Allgemeiner Bau und Organe der Haut. Bei allen Wirbeltieren läßt das Integument zwei Schichten unterscheiden: Die epitheliale Oberhaut oder Epidermis und die bindegewebige Lederhaut oder das Corium. Bei Amphioxus sind diese Teile aufs einfachste gebaut, bei allen höheren Formen zeigen sie kompliziertes Verhalten durch Schichtenbildung und mannigfaltige Ausbildung ihrer Elemente, und es kommt auch zur Ausbildung charakteristischer Organe der Haut in den einzelnen Klassen. Bei allen im Wasser lebenden Formen, also den Fischen und den Larven der Amphibien ist die Epidermis ein Schleimhautepithel. Im Epithel sind zahlreiche Schleimzellen sehr verschiedener Art eingelagert als einzellige Drüsen, oder es werden, wie bei Myxinoiden und Amphibien, komplizierte Schleimdrüsen, meist in der Form alveolärer Drüsenbläschen gebildet. Bei den Sauropsiden und Säugetieren ist die Oberhaut lufttrocken, sie bildet in ihren oberflächlichen Schichten ein aus verhornten Zellen bestehendes Stratum corneum. Die Lederhaut besteht aus fibrillärem Bindegewebe verschiedener Art, an welchem man meist ebenfalls mehrere Schichten von ungleichem Bau unterscheiden kann. In ihr nehmen die Blutgefäße und Nerven der Haut ihren Verlauf zur Oberhaut. Die Organe des Integuments hat man nach ihrer Herkunft eingeteilt in solche der Epidermis und solche des Coriums, oder man unterscheidet sie nach ihrer Funktion und Form als Drüsen, Hautsinnesorgane, Hornorgane (Hornzähne, Nägel, Krallen und Hufe, Schuppen der Reptilien, Federn und Haare) und endlich die Hartgebilde des Integumentes (Zähne und mannigfaltige Knochenschuppen). Von diesen Organen ist im allgemeinen zu bemerken, daß Drüsen, außer den oben erwähnten Schleimdrüsen, besonders in der Haut der Säugetiere in sehr verschiedenen Formen und reicher Verbreitung auftreten; besonders sei hier der Milchdrüsen gedacht. Bei Sauropsiden fehlen Hautdrüsen fast ganz. Die Hautsinnesorgane finden sich nur im Integument der wasserlebenden Formen, also bei Fischen und Amphibienlarven, bei einigen Amphibien sind sie auch nach der Metamorphose erhalten. Sie zeigen sehr verschiedenen Bau und mannigfaltige Anordnung, indem sie bald frei in der Oberhaut liegen, bald in Ampullen oder Kanälen eine Tieflagerung angenommen haben. Zu ihnen gehören auch die Leuchtorgane mancher Fische. Hornorgane treten als Hornzähnchen schon in der Haut der Cyclostomen (Mundöffnung), einiger Knochenfische (Perlausschlag) und am Munde der Anurenlarven auf. Als Terminalgebilde der Zehen finden sie sich von Amphibien an als Nägel bei Reptilien, Vögeln und Säugetieren ausgebildet, bei letzteren finden sie in den Krallen

und Hufen besondere Entfaltung. Ferner sind sie bei Reptilien am ganzen Körper, bei Vögeln am Lauf, bei Säugetieren in wenigen Abteilungen am Körper und Schwanz als Hornschuppen ausgebildet und endlich sind sie bei den Vögeln im Federkleid, bei den Säugetieren im Haarkleid besonders entfaltet. Die Hartgebilde der Haut finden sich in den Hautzähnchen der Selachier und deren Basalplatten, die den Ausgangspunkt für die ferner bestehenden sehr mannigfaltigen Hartschuppen der Fische darstellen und endlich im Hautpanzer mancher Reptilien (Krokodile und Schildkröten), sowie in den Hartschuppen einiger niederer Säugetierformen.

Im besonderen stellt sich der Bau des Integumentes bei den einzelnen Ordnungen der Wirbeltiere folgendermaßen dar:

4b) Amphioxus. Die Epidermis ist eine einfache Lage zylindrischer Epithelzellen mit sehr zarter Außenschicht, die noch kaum die Bezeichnung eines Cuticularsaumes verdient. Sehr spärlich treten zwischen diesen Elementen Schleimzellen in Form von Becherzellen auf. Sinneszellen sind nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Unter der Epidermis liegt eine zarte bindegewebige Lederhaut, an der man drei Schichten unterschieden hat. Eine direkt unter der Epidermis gelegene äußere Faserschicht, aus tangential verlaufenden Fibrillenbündeln bestehend, die in übereinanderliegenden Schichten sich sehr regelmäßig kreuzen. Diese Schicht enthält nirgends Zellen. An sie schließt sich eine mittlere homogene Schicht. Sie wird von senkrecht zur Epidermis aufsteigenden Fibrillenbündeln durchsetzt und es sind spärliche Zellen in ihr enthalten. Unter dieser stärksten Schicht ist noch eine feinere wieder fibrilläre Schicht zu unterscheiden, die schon mit den Myosepten in Verbindung steht, also nicht mehr ausschließlich dem Integument zugehört (Lit. 20).

4c) Cyclostomen. Hier ist die Epidermis durch ein sehr schichtenreiches mit sehr zahlreichen und sehr mannigfaltigen Schleimzellen durchsetztes Epithel dargestellt. Kleine becherzellenartige Elemente bilden bei Myxinoiden zahlreiche Lagen. Die in oberflächlicher Lage befindlichen Becherzellen besitzen auf ihrem mit Schleim erfüllten Zellkörper starke senkrecht gestrichelte Cuticularsäume, ein Beweis dafür, daß sie als sekretgefüllte Elemente längere Zeit im Verband des Organismus bleiben (Fig. 8). Außer diesen auch bei den übrigen Cyclostomen verbreiteten Zellen findet man auch sehr große, teils kugelige, mit glashellem Schleim gefüllte Zellen mit zentralem Kern, andere mit körnigem trübem Schleim gefüllte Zellen sind gegen die Epithelbasis mit mehreren langausgezogenen Fortsätzen versehen. Auch flaschenförmige große Zellen mit basalangeordnetem Kern und mit körnigem Schleim erfüllt findet man bei Petromyzonten. Bei letzteren kommen endlich

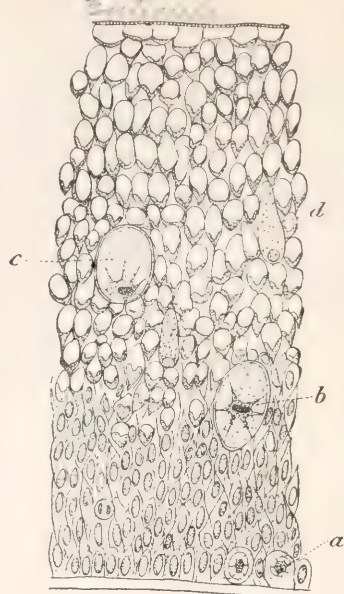


Fig. 8. Epidermis eines Cyclostomen (Bdellostoma), senkrechter Schnitt. Zahlreiche Lagen von Schleimzellen. a b c große Schleimzellen, d Körnerzellen. Nach Maurer. Aus Gegenbaur.

die charakteristischen Kolbenzellen vor: sie sitzen mit breiter Basis an der Basis der Epidermis auf und ragen kolbenförmig verdickt in die oberflächlichen Schichten empor. Zentral haben sie Plasma, das zwei Kerne einschließt und der periphere Teil der Zelle wird durch eine starkglänzende, doppeltlichtbrechende Schleimmasse von starker Konsistenz dargestellt (Fig. 9). An manchen Körperstellen herrschen die Schleimzellen vor, an anderen, besonders an den Flossensäumen bestehen protoplasmatische Zellen, welche in oberflächlicher Lage mit komplizierten Cuticularsäumen versehen sind. Verhornte Epidermis findet sich an den Hornzähnen des Rundmauls, ein Beweis dafür, daß für den Vorgang der Verhornung nicht allein der Einfluß der Luft als umgebendes Medium wirksam ist. Von Epidermisorganen sind die Hautsinnesorgane zu nennen, die als Endknospen und größere Endhügel am Kopf und am Rumpf in charakteristischen Reihen, dem Verlaufe der Hautnerven folgend angeordnet sind (Lit. 16).

Die Lederhaut beginnt mit einer an der Basis der Epidermis ausgebildeten starken Grenzmembran, unter welcher scharf abgegrenzt eine zarte Bindegewebsschicht folgt.

Diese geht kontinuierlich in die mächtige Hauptschicht der Lederhaut über. Die letztere besteht bei Cyclostomen, wie bei allen Fischen, Amphibien und Reptilien aus einer dicken Bindegewebsschicht, die sich aus regelmäßigen Lamellen zusammensetzt (Fig. 9 Co).

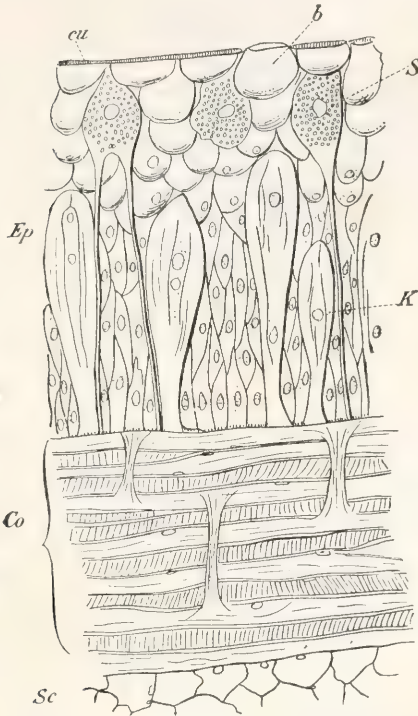


Fig. 9. Senkrechter Schnitt durch das Integument eines Neunauges (Petromyzon). b Becherzellen, S Körnerschleimzelle, K Kolbenzelle, Ep Epidermis, Oberhaut, Co Corium, Lederhaut, Sc Unterhautbindegewebe, cu Cuticula.

Jede Lamelle besteht aus parallel verlaufenden Fibrillenbündeln (Collagenfasern). Die Fibrillenbündel der benachbarten Schichten kreuzen sich annähernd rechtwinklig. Zwischen den Lamellen liegen Bindegewebszellen. Ferner steigen Fibrillenbündel senkrecht durch die Lamellen empor zur Oberhaut. Unter ihnen sind viele elastische Fasern. Unter dem lamellösen Corium folgt eine zartere Bindegewebsschicht aus regellos sich durchkreuzenden Fasern, die man als Stratum subcutaneum bezeichnen kann (Unterhautbindegewebe). Hartgebilde fehlen noch ganz in der Haut der Cyclostomen. Bei Myxinoiden bestehen als Integumentalorgane längs der Seitenlinie beiderseits eine Reihe von Schleimsäcken: Mächtige Einsenkungen der Oberhaut von ovoider Form, die von einer bindegewebigen Kapsel umgeben sind. Im Inneren findet man basal eine Lage zylindrischer Zellen, welche die Bildner von großen eiförmigen Schleimzellen darstellen, die das ganze Innere des Sackes ausfüllen. Die großen Zellen enthalten einen kompliziert aufgeknäulten Schleimfaden und einen zentralen Kern. Jeder Schleimsack öffnet sich durch einen Schlitz nach außen und hier werden die Schleimzellen entleert. Unter der Schleimausbildung sterben die Zellen ab. Bei Myxine liegen die Schleimsäcke direkt unter der Haut, bei Bdellostoma sind sie tiefer in die Muskulatur eingesenkt (Lit. 16).

4d) Bei Selachiern ist ebenso wie bei Cyclostomen ein aus mehreren Zellenlagen bestehendes Oberhautepithel zu unterscheiden, das aus kleinen Elementen, teils Deckzellen mit Cuticularsaum, teils Becherzellen besteht. Zwischen den kleinen schleimbildenden Becherzellen sind aber auch große Schleimzellen, wie bei Cyclostomen, nachweisbar, doch fehlen die Kolbenzellen. Unter dieser Epidermis findet sich eine Basalmembran, eine subepitheliale zarte Bindegewebsschicht und dann in zarterer Ausbildung wie bei Cyclostomen eine lamellös und fibrillär gebaute Coriumschicht. Unter dieser folgt wieder zartes Bindegewebe, welches in das Gewebe der Myosepten direkt übergeht. Was die Selachierhaut auszeichnet, ist aber die Ausbildung von Zahngebilden (Fig. 10), die stammesgeschichtlich die größte Bedeutung haben, da sie den Ausgangspunkt für die Gewebe der Hartsubstanzen, in letzter Linie also auch für das knöcherne Skelett der höheren Wirbeltiere darstellen (Lit. 7).

Die Zähne gehen hervor aus papillenförmigen Erhebungen des subepithelialen Bindegewebes, über welche das Oberhautepithel hinwegzieht. Die Zähne bestehen aus zwei Bestandteilen: 1. dem Schmelz, der Substantia adamantina. Diese wird von den basalen Epidermiszellen an deren Basis in Form einzelner Prismen abgesondert. Die unterliegenden Bindegewebszellen bilden unter Vermehrung ihrer Zellen jene Erhebung (Papille) und an deren Oberfläche kommen epithelial angeordnete Zellen zur Ausbildung, welche gegen das schmelzbildende Epithel hin eine andere Hartsubstanz: 2. das Dentin oder Zahnbein absondern. So nimmt also das Epithel der Oberhaut durch die Schmelzbildung und das Bindegewebe der Lederhaut (Odontoblasten) durch die Zahnbeinbildung teil am Aufbau des Zähnchens. Dessen Spitze ist nach hinten gekrümmt, kann aber auch konisch oder in mehrere Spitzen geteilt sein. Die Basis des Dentinkegels setzt sich in der subepithelialen Bindegewebsschicht mit einem dritten Gebilde aus Hartsubstanz in Verbindung: der Basalplatte, die eine rhomboidale Gestalt hat und als Placoidschuppe bezeichnet wird. Dieses Gebilde besteht aus Knochengewebe: Hartsubstanz, die von Zellen des subepithelialen Bindegewebes abgeschieden wird. Die Zellen liegen dann in der Hartsubstanz drin. Woher

diese Zellen stammen, ist noch nicht klar. Nach der einen Auffassung sind es mesodermale

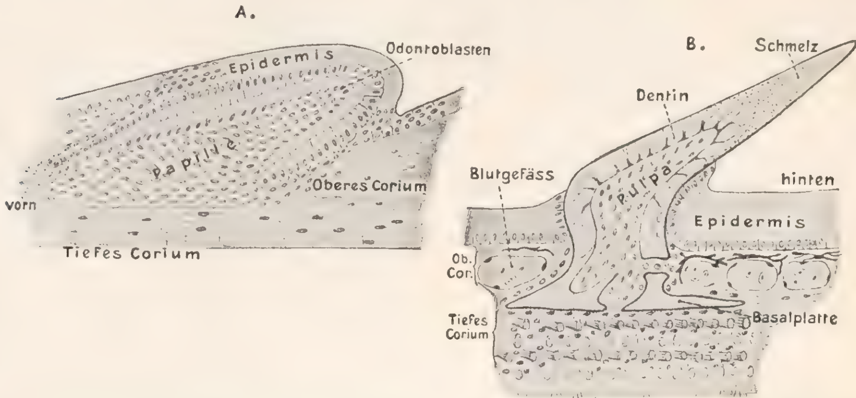


Fig. 10. Senkrechter Schnitt durch das Integument mit einem sich entwickelnden Hautzähnchen und Placoidschuppe eines Haifisches (Scynus), A frühes Stadium, B erwachsene Schuppe. Nach Klaatsch. Aus Bütschli.

Elemente, nach anderen sind es von der Epidermis abgelöste Zellen, welche sich als Knochenbildner (Skleroblasten) betätigen (Klaatsch, Gegenbaur Lit. 7). An den Kieferrändern sind diese Hautzähne voluminöser entfaltet und treten in den Dienst der Nahrungsaufnahme. Sie stellen die Grundlage des Gebisses aller höheren Wirbeltiere, auch des Menschen dar. Bei vielen Selachiern sind die Hautzähnchen kleine, in schrägen Reihen über den ganzen Körper verbreitete Organe (Chagrin). Bei anderen sind sie an Zahl spärlicher, die Einzelorgane aber, um so größer, bilden Platten. Auch die Flossenstacheln, z. B. der Rückenflosse des Dornhaies, sowie die sogenannten Hornfäden der Flossen anderer Haie sind Placoidbildungen des Integumentes, darum besonders interessant, weil sie auf dem Knorpelskelett der Flossen sich ausbilden, dasselbe als Grundlage benützend: eine Beziehung, die bei der Entwickelung des knöchernen Skelettes der höheren Wirbeltiere eine so wichtige Rolle spielt. Da die Hautzähnchen frei über der Oberhaut zutage treten, ist die Epidermis allenthalben zerstört und ist bei älteren Tieren nur an wenigen Stellen noch erhalten (Fig. 12).

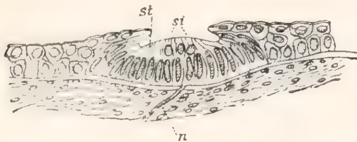


Fig. 11. Senkrechter Schnitt durch das Hautsinnesorgan eines jungen Selachiers (Acanthias). si Sinneszelle, st Stützzelle, n Nerv. Nach Maurer. Aus Gegenbaur.

Außer den Zähnen sind in der Haut der Selachier noch die Hautsinnesorgane zu nennen, die in viel komplizierterer Weise als bei Cyclostomen auftreten (Fig. 11). Sie liegen nicht mehr bloß als Sinnesknospen oder Endhügel frei in der Oberhaut, sondern sind in verschiedener Weise in die Tiefe gelagert: Als Lorenzinische Ampullen liegen sie in der Tiefe von langen Röhren, die am Ende erweitert sind. Sie finden sich nur am Kopfe der Selachier. Als Savische Bläschen finden sich bei Torpedo abgeschlossene kugelförmige Gebilde, mit Platten-

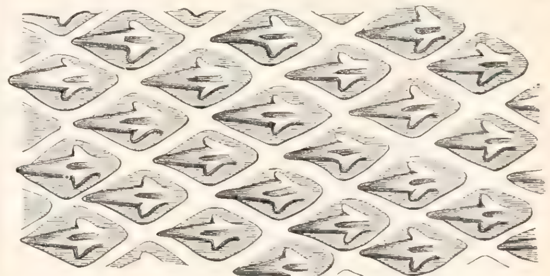


Fig. 12. Hautzähne mit Placoidschuppen eines Selachiers (Centrophorus). Nach Gegenbaur.

epithel ausgekleidet und im Grunde ein Sinnesorgan tragend. Sie finden sich im Umkreis der elektrischen Organe. Viel verbreiteter aber sind die Sinnesorgane der Haut, welche nicht nur bei Selachiern, sondern ebenso bei Ganoiden, Dipnoern und Teleostiern in ein Kanalsystem der Haut eingelagert sind (Fig. 13). Diese Sinneskanäle der Haut sind in charakteristischen Reihen am Kopf, sowie in der Seitenlinie des Rumpfes angeordnet, dem Verlaufe von Hautästen verschiedener Gehirnnerven, besonders des Trigeminus, Facialis und Vagus folgend. Die Kanäle bilden sich als rinnenförmige Einsenkungen der Haut, die sich dann größtenteils durch Ver-

wachsung der Ränder abschließen, nur durch zahlreiche Oeffnungen, die auch gesetzmäßige Anordnung zeigen, frei nach außen münden (Lit. 7).

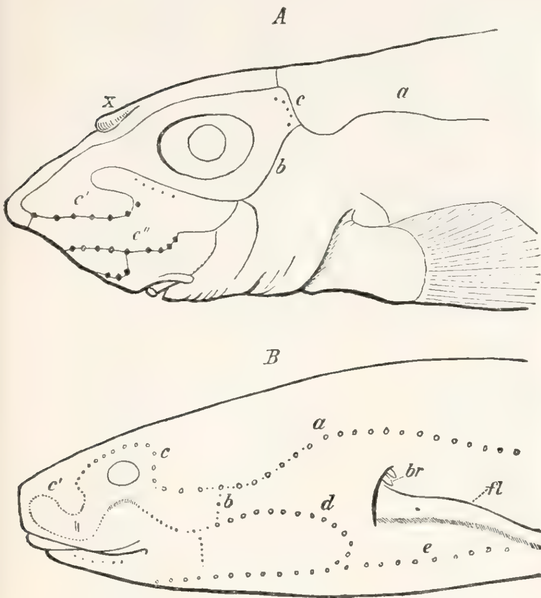


Fig. 13. Hautsinnesorgane—Kanalsystem am Kopf von zwei Fischen: A Selachier (Chimaera), B Dipnoer (Protopterus). a Seitenkanal, c Supraorbitalkanal, $c_1 c_{11}$ Infraorbitalkanal, b Verbindung zwischen Seiten- und Infraorbitalkanal, e Ventraler Kanal. Nach Gegenbaur.

4e) Ganoiden, Teleostier und Dipnoer zeigen hinsichtlich der Ausbildung des Oberhautepithels, sowie der Lederhaut viel Uebereinstimmung (Lit. 16). Nur hinsichtlich der Ausbildung der Hartgebilde des Integumentes walten wichtige Verschiedenheiten. Wo das Oberhautepithel vorhanden, ist es stets ein vielschichtiges. Man unterscheidet Deckzellen, deren oberflächliche Zellen Kutikularsäume tragen, dazwischen sind kleine Becherzellen reichlich ausgebildet. Ferner kommen auch Kolbenzellen, besonders an der freien Oberfläche der Schuppen vieler Knochenfische (Karpfen, Forelle, Barbe und viele andere: Fig. 14) vor. Sie sind ähnlich gebaut wie diese Zellen bei Petromyzonten, haben aber bloß einen Kern. Die kleinen Becherzellen sind besonders reichlich an den bedeckten Teilen der Schuppen, auch an der Unterfläche der Schuppen ausgebildet. Unter der Oberhaut finden sich stets die gleichen Schichten der bindegewebigen Lederhaut, wie sie bei Cyclostomen und Selachiern geschildert wurden, insbesondere besteht immer jene lamellös gebaute Schicht, deren Lamellen aus parallel verlaufenden Fibrillenbündeln sich aufbauen und wobei die Fibrillenbündel der benachbarten Lamellen sich nahezu rechtwinklig kreuzen. Am Rumpf verlaufen diese Bündel schräg von dorsal- und kopfwärts nach ventral- und schwanzwärts und umgekehrt. Die Schuppen kommen stets zuerst in der subepithelialen zarten Bindegewebsschicht, also über jener

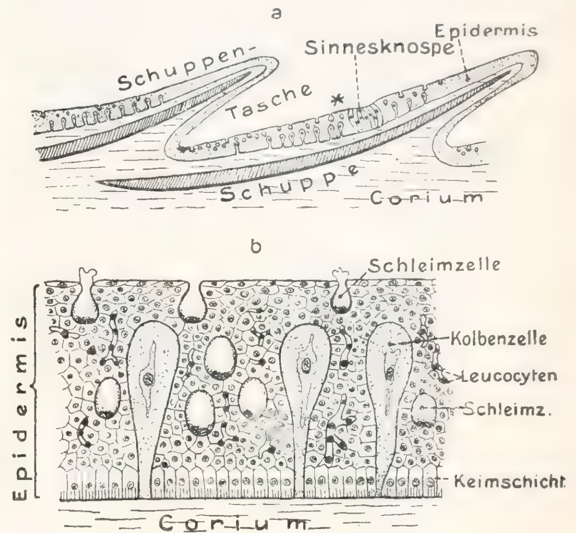


Fig. 14. Integument eines Knochenfisches (Barbus). a senkrechter Schnitt durch zwei Schuppen mit Oberhaut und Lederhaut (Schuppe), b Oberhautepithel stärker vergrößert mit Schleim- und Kolbenzellen. Nach Maurer. Aus Bütschli.

lamellösen Coriumschicht zur Anlage, bleiben auch bei vielen Teleostiern stets auf diese beschränkt, bei anderen Formen können sie aber jene lamellöse Coriumschicht noch in Mitleidenschaft ziehen. Bei Ganoiden erfährt die Oberhaut durch die Schuppen, die frei zutage treten, eine weitgehende Rückbildung (Fig. 15). Bei den Hartschuppen aller Formen fehlt hier die Beteiligung des Oberhautepithels, also die Schmelzschicht.

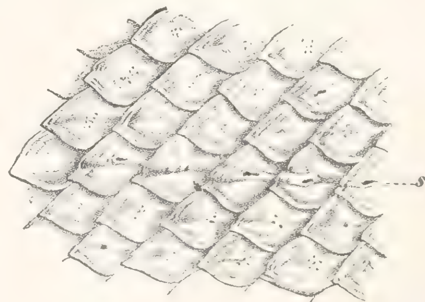


Fig. 15. Hautschuppen eines Ganoiden. s Seitenlinie. Nach Gegenbaur.

Bei Ganoiden ist an der Oberfläche der Schuppen eine für diese Gruppe charakteristische Ganoinschicht nachweisbar, die dem Dentin der Selachierschuppe entspricht: Sie besteht aus homogener Hartsubstanz, in welche die Bildungszellen nicht eindringen. Unter der Ganoinschicht folgt eine Schicht von Knochengewebe, das bei fossilen und heute lebenden Formen mannigfaltig ausgebildet ist. Es ist ein zellenhaltiges Hartgewebe, mit Gefäß- und Zahnbeinkanälchen. Da Bindegewebe davon umschlossen wird, findet man auch Fibrillen in diesem Gewebe (Sharpeysche Fasern). Bei vielen fossilen Ganoiden läßt dies Gewebe der Schuppen außer der fibrillären Struktur auch eine lamellöse erkennen (Lit. 7).

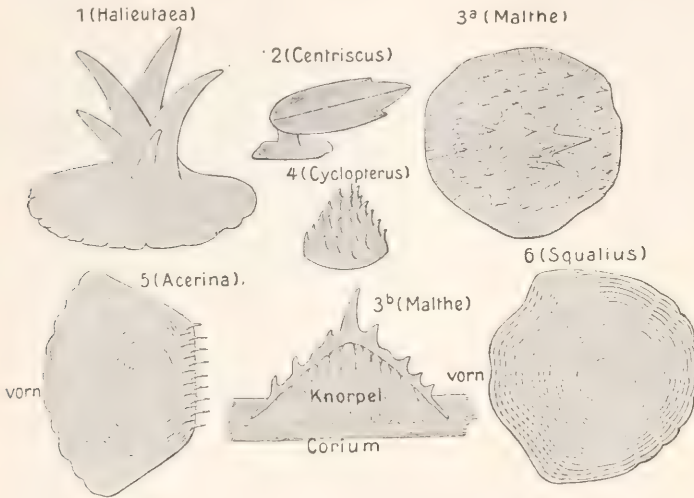


Fig. 16. Verschiedene Formen von Knochenfischschuppen. Nach O. Hertwig. Aus Bütschli.

Die Schuppen bilden am Körper rhomboidale Platten, die in diagonalen Reihen, entsprechend jenem schrägen Fibrillenverlauf des lamellösen Coriums, angeordnet sind und in verschiedener Weise zu einem festen Hautpanzer miteinander verbunden sind. Bei fossilen Formen findet man sogar gelenkige Verbindungen. Wie bei Ganoiden findet man die Hautschuppen auch bei Crossopterygiern. Die Schuppen sind dabei von einem oder mehreren Kanälchen oder von einem Kanalnetz durchsetzt. Bei Teleostiern finden sich wieder in Form und histologischem Bau sehr verschiedene Schuppen (Fig. 16). Bei Panzerwelsen bestehen noch Schuppen mit Hautzähnchen, die Anschluß an Selachier gestatten. Bei höheren Formen fehlen die Zähnchen, man kann aber an den Schuppen zwei Schichten verschiedener Struktur unterscheiden: oberflächlich zellenhaltiges, homogenes Knochengewebe und darunter lamellöses und fibrilläres zellenloses sklerosiertes Bindegewebe. Die Teleostierschuppe ist häufig eine rundliche Cycloidschuppe, sie kann aber auch mit Höckerchen versehen sein, die zu Stacheln sich vergrößern können, oder zu Leisten verbunden sind (Ctenoidschuppen). Daraus resultiert eine große Mannigfaltigkeit in der Form. Uebrigens kommen Cycloid- und Ctenoidschuppen auch nebeneinander am gleichen Individuum vor. Es finden sich ferner Furchen an der Oberfläche der Schuppen, wodurch Felder entstehen, die wieder am bedeckten und unbedeckten Teil der Schuppen verschiedene Reliefs, Höcker oder Leistchen zeigen. Alle diese Schuppen liegen im subepithelialen Bindegewebe in Schuppentaschen.

Die Dipnoer besitzen cycloide Schuppen, ebenfalls in Taschen eingelagert. Sie setzen sich aus zwei Schichten verschieden strukturierter Hartsubstanz zusammen. Während sie sich in ihrem allgemeinen Bau an die Teleostierschuppen anschließen, ist die histologische Struktur eine primitivere, den Ganoiden näher stehend (Amia). Die oberflächliche Schicht ist frei von Zellen, aber von Kanälchen durchzogen. Sie ist häufig nicht einheitlich, sondern aus Leistchen zusammengesetzt, die an den Knotenpunkten Fortsätze, Stacheln bilden können. Mit Placoidorganen besteht nach Gegenbaur keine Verwandtschaft. Diese Schicht veranlaßt das Relief der Schuppe. Die tiefe Schicht enthält Zellen in fibrillär strukturierter Grundsubstanz, die aus sklerosiertem Bindegewebe besteht. Die Fibrillen kreuzen sich in drei Richtungen und die Anordnung der Zellen ist dem angepaßt.

Auch bei diesen Gruppen ist die Herkunft der die Hartsubstanz ausscheidenden Zellen nicht sicher festgestellt. Sind es mesodermale Elemente, oder entstammen sie dem ektodermalen Epithel? Jedenfalls werden, besonders in den tieferen Schichten, mesodermale Zellen in Mitleidenschaft gezogen.

Die Hautsinnesorgane dieser Formen erfahren eine sehr komplizierte Ausbildung. Neben solchen, die in Seitenkanälen am Rumpf und in den Kanälen des Kopfes eingelagert sind (Fig. 13), findet man sie in großer Zahl an der freien Oberfläche und zwar liegen sie meist in Gruppen angeordnet. Auf jeder Schuppe kann man eine Gruppe entweder in linearer Anordnung oder ein kleines Feld bildend nachweisen. Der feinere Bau ist auch sehr verschieden. Man hat Knospen und Hügel aus verschiedenen Zellen aufgebaut unterschieden. Stets handelt es sich um ganz scharf abgegrenzte Organe, deren Zellen immer die ganze Dicke der Epidermis durchsetzen. Die

fadenförmigen oder birnförmigen Zellen werden von einem Endbäumchen der sensoriellen Nervenfaser umsponnen. Während an den Endknospen die Zellen gleichartig sind, kann man an den Endhügeln Innenzellen und Außenzellen von ungleichem Bau unterscheiden. Auch unter diesen bestehen mannigfaltige Verschiedenheiten. Ueber die Qualitäten der Sinnesempfindung dieser wichtigen Organe haben wir kein Urteil. Es ist nur in unseren Geschmacksknospen der Zunge ein kümmerlicher Rest dieses ganzen Organsystems erhalten. Es ergibt sich aber aus der mannigfaltigen Art der Zellen, welche die Hautsinnesorgane aufbauen und aus der verschiedenen Art ihrer Einlagerung im Integument, daß mit diesen Gebilden sehr verschiedene Qualitäten des Wassers empfunden werden müssen. Eine besondere Umbildung dieser Organe läßt die Leuchtorgane vieler Teleostier der Tiefsee entstehen (Leydig).

Besondere Erwähnung verdienen noch die zur Brunstzeit bei verschiedenen Teleostiern auftretenden Perlorgane. Es handelt sich um kleine, meist am Hinterrande der Schuppen auftretende Kegel, die aus verhornten Epidermiszellen bestehen. Da sie an allen Schuppen des Rumpfs erscheinen, machen sie den Eindruck eines Ausschlags (Perlausschlag nach Leydig). Von Interesse ist bei diesen Organen noch, daß sie in eigentümlicher Beziehung zu den Hautsinnesorganen stehen, insofern an der Stelle, wo auf einer Schuppe ein Sinnesorgan steht, auf der benachbarten ein Perlorgan sich finden kann. Es liegt der Gedanke nahe, daß die Perlorgane durch Wucherung der Epidermis in der Umgebung untergegangener Sinnesknospen entstehen (Lit. 16). Nach Ablauf der Brunstzeit verschwinden diese Hornzapfen wieder. Leydig hat in ihnen die stammesgeschichtliche Grundlage der Haare der Säugetiere erblickt. Man findet sie bei Barbus, Idus, Phoxinus, Rhodeus u. a.

4f) Die Haut der Amphibien hat noch den Charakter einer Schleimhaut. Die Epidermis zeigt bei Larven und Perennibranchiaten eine andere Ausbildung als bei Caducibranchiaten nach der Metamorphose. Bei jenen (Fig. 17) stellt sie ein mehrschichtiges Epithel dar, dessen oberflächliche Zellen meist kubische Form haben und einen Cuticularsaum tragen. Die basale Zellenlage besteht aus Zylinderzellen, auf diese folgen eine oder mehrere Lagen kubischer oder spindelförmiger Zellen und die genannte oberflächliche Lage macht den Abschluß. Zwischen den Zellen der mittleren Lagen sind aber große helle Schleimzellen in großer Zahl allenthalben eingelagert. Sie gleichen den großen kugeligen Schleimzellen in der Haut der Cyclostomen und sind als die Leydigschen Zellen wohlbekannt. Sie stellen bei Amphibienlarven die einzigen schleimbildenden Zellen des Integumentes dar. Sie können nicht wiederholt Schleim aus-



Fig. 17. Senkrechter Schnitt durch die Haut einer Salamanderlarve. eiwz Leydigsche Schleimzellen im Oberhautepithel. Deckzellen (anz) mit Cuticularsaum, Cor Lederhaut. Nach K. C. Schneider.

bilden, sondern bleiben nach der Bildung des ihren Plasmakörper erfüllenden Schleims längere Zeit in der Oberhaut liegen, werden dann aber abgestoßen, indem sie in die Höhe rücken, von darunter ausgebildeten jungen Zellen verdrängt. Gegen das Ende der Larvenperiode und bei Perennibranchiaten in einem gewissen Alter treten aber in der Oberhaut die Anlagen komplizierter Drüsen (Fig. 18) auf. An bestimmten Körperstellen vermehren sich die Zellen der basalen Schicht und bilden kleine kugelige Komplexe, die sehr bald unter weiterer Vermehrung ihrer Elemente in die Tiefe sinken und zu alveolären Drüsen, kugeligen Bläschen werden. Zwischen den Zellen tritt ein Lumen auf, die Zellen ordnen sich so, daß sie als einschichtiges Epithel das Lumen des Bläschens auskleiden. Der Bau dieser Drüsenzellen ist, entsprechend der verschiedenen chemischen Zusammensetzung des von ihnen gebildeten Schleims sehr mannigfaltig: auch hier findet man Zellen mit glashellem Inhalt und basal angeordneten abgeplattetem Kern, während andere Drüsen mächtige Zellen mit Sekretkörnchen erfüllt zeigen, milchweiß, mit kugeligem zentral gelagertem Kern. Während kleine Drüsen dieser Art über den ganzen Körper verbreitet sind, kommen Drüsen der letzten Art von sehr voluminöser Ausbildung in regelmäßiger Anordnung, z. B. bei Kröten und Salamandrinen in der dorsalen hinteren Kopfregion als sogenannte Parotiden und bei Salamandra beiderseits von der dorsalen Mittellinie in einer regelmäßigen Längsreihe als Giftdrüsen vor. Unmittelbar an die Drüsenzellen schließt sich noch eine einfache Lage glatter Muskelzellen in Längsverlauf an. Dies ist für Amphibiendrüsen charakteristisch und tritt wieder bei bestimmten Hautdrüsen

der Säugetiere auf. Dadurch, daß die Drüsenzellen unter Bildung besonderer Organe aus dem Oberhautepithel austreten, erscheint das letztere viel einfacher als bei Amphibienlarven und Fischen, es ist aber das Oberhautepithel der Fische homolog dem Oberhautepithel plus dem ganzen Hautdrüsenapparat der Amphibien. Bei letzteren ist durch Lokalisierung der sekretbildenden Zellen eine schärfere Arbeitsteilung und weitere Differenzierung eingetreten.

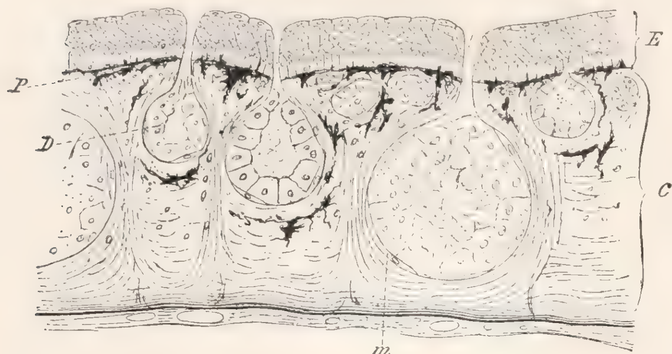


Fig. 18. Senkrechter Schnitt durch das Integument des Frosches (Rana temporaria). E Epidermis, C Corium, p Pigmentzellen (Chromatophoren), D Hautdrüsen, m deren Muskelzellen. Nach Gegenbaur.

Die Lederhaut der Amphibien läßt wie bei Fischen drei Schichten unterscheiden: sie bestehen alle aus fibrillärem Bindegewebe (Fig. 18). Direkt unter dem Oberhautepithel, an dessen Basis eine mehr oder weniger deutliche Basalmembran besteht, findet man zunächst eine subepidermoidale, aus sehr zartem lockeren faserigen Bindegewebe bestehende Schicht, die, arm an Formelementen, weite Saftspalten zeigt. Hier finden sich zwei Formen von Pigmentzellen: 1. Wanderzellen, verästelte Zellen, die in ihrem Plasmakörper feinkörniges Pigment von verschiedener Farbe enthalten. Diese Zellen kriechen wie Amöben umher und bleiben nicht im subepithelialen Bindegewebe, sondern dringen auch vielfach in die Interzellularlücken der Epidermis empor. Man nimmt an, daß sie Pigment auch an die Oberhautzellen abgeben, die tatsächlich vielfach Pigment enthalten. 2. Fixe Chromatophoren, große, außerordentlich reich verästelte Pigmentzellen, die von feinen Nervenendbäumchen umsponnen sind. Sie können sich rasch ausbreiten oder ihre Fortsätze einziehen und veranlassen so einen Farbenwechsel der Haut, der unter Nerveneinfluß steht. Unter dieser subepithelialen Schicht folgt als zweite Lage der Lederhaut die derb gebaute, lamellöse Schicht aus Fibrillenbündeln zusammengesetzt, die in jeder Lamelle parallel, in den benachbarten Lamellen aber annähernd rechtwinklig gekreuzt verlaufen. Zwischen den zu Lamellen zusammengeschlossenen Fibrillenbündeln liegen die spindelförmigen, zum Teil auch verästelten Bindegewebszellen. Ferner wird diese Schicht von elastischen Faserzügen senkrecht durchsetzt. Ebenso treten durch sie glatte Muskelzellen, sowie Blutgefäße und Nerven zur Oberhaut empor. Die dritte Schicht der Lederhaut ist als Stratum subcutaneum aus lockerem fibrillärem Bindegewebe aufgebaut, in welchem größere Blutgefäße und Nerven sich finden.

Außer den oben geschilderten Drüsen sind in der Haut der Amphibien Schuppen nur sehr beschränkt, dagegen Hautsinnesorgane reich verbreitet, wenn auch verglichen mit Fischen in reduzierter Form ausgebildet. Ferner bestehen Hautwarzen verschiedener Form, teils für das Relief der Haut bedeutsam, zum Teil aber auch als Tastorgane ausgebildet. Endlich findet man an den Enden der Zehen Terminalorgane, welche als Vorläufer der Krallen- und Nagelbildungen wichtig sind. An der medialen Fläche der Oberschenkel bestehen bei einigen Urodelen und Anuren teils Drüsen, teils Hornorgane in besonderer Gruppenstellung und Ausbildung, welche wohl als sekundäre Sexualcharaktere zu deuten sind und zum Teil auch die Schenkelporen der Eidechsen vorbereiten.

Schuppen bestanden bei der fossilen Gruppe der Stegocephalen in großer Verbreitung, zeigen aber auch den Beginn der Reduktion. Ueber den ganzen Körper verbreitet bestanden sie bei Hylonomiden, während sie sich bei den Branchiosauriern auf die Ventralfläche des Rumpfes und der Extremitäten beschränkten. Ihre Anordnung an der ventralen Rumpffläche in schrägen, nach vorn gegen die Medianlinie gerichteten Reihen bereitet Reptilienzustände vor. Bei den heute lebenden Formen bestehen Schuppen bei Gymnophionen (Fig. 19). Sie sind sehr klein, lassen ähnlich wie bei Teleostiern zwei Schichten verschieden strukturierter Hartsubstanz unterscheiden und liegen zu mehreren in einem Hautfach, sind dabei in Schuppentaschen eingelagert. Die Gruppenanordnung in einem Hautring hängt zusammen mit der

Ausbildung von mächtigen Hautdrüsen, welche die vordere Hälfte eines jeden Hautringes einnehmen, während die Schuppen in die hintere Hälfte zusammengedrängt sind. Die Haut-

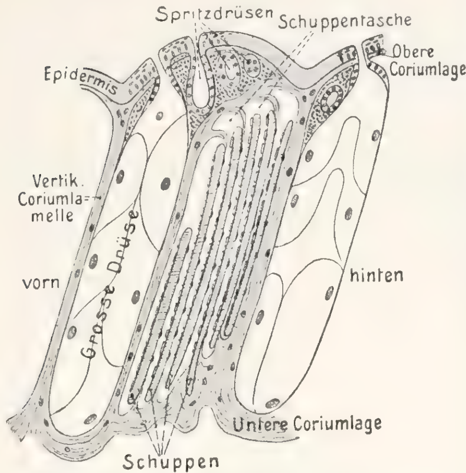


Fig. 19. Senkrechter Schnitt durch die Haut eines Gymnophionen (Ichthyophis glutinosus). Drüsen und Schuppen. Nach Sarasin. Aus Bütschli.

drüsen treten zuerst dorsal auf und dadurch erklärt sich der zuerst auf der Dorsalfläche des Rumpfes beginnende Schwund der Schuppen, die durch die Drüsen verdrängt werden (Gegenbaur, Credner, Fritsch, Lit. 7).

Die Hautsinnesorgane sind bei Perennibranchiatenlarven, Derotremen und Anurenlarven allgemein ausgebildet und zwar in Form von Sinnesknospen, häufiger aber als Endhügel (Fig. 20), wie bei Fischen. Sie

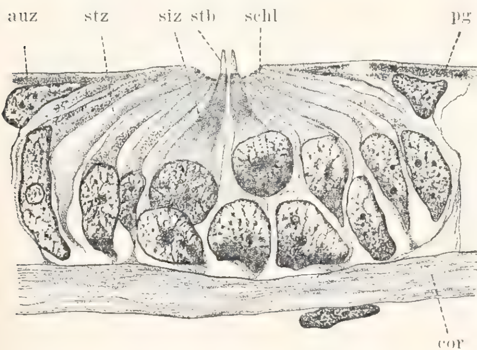


Fig. 20. Hautsinnesorgan einer Salamanderlarve, senkrechter Schnitt. siz Sinneszelle, stz Stützzelle, schl Schlußleiste, stb Sinnesstift, auz Außenzelle, pg Pigment, cor Lederhaut. Nach K. C. Schneider.

stehen am Kopf und Rumpf in Reihen, am Kopfe den Aesten des Trigeminus, am Rumpfe denen des Vagus folgend. Sie sind dabei teils einzeln, teils in Gruppen (lineare oder rundliche Felder bildend) angeordnet. Bei manchen Anuren und Urodelen schwinden sie nach der Metamorphose, (Rana, Bufo, Salamandra), bei manchen aber bleiben sie auch dann erhalten (Triton, Diemyctilus, Dactylethra) und passen sich dem längeren Aufenthalt auf dem Lande in bestimmter Weise an. Bei Larven und während des Aufenthaltes im Wasser findet man die Hautsinnesorgane frei an der Oberfläche der Haut in der Epidermis eingelagert. Sie stellen einen scharf abgegrenzten Bezirk des Epithels dar, in welchem entweder gleichartige Zellen von fadenförmiger Gestalt sich finden (Sinnesknospen), oder man kann zwei Zellformen, Innen- und Außenzellen unterscheiden, welche in meilerartiger Anordnung einen Endhügel bilden. Die birnförmigen Innenzellen, um welche sich Nervenfasern endbäumchenartig aufzweigen, hat man als Sinneszellen angesprochen, während die faserartigen Außenzellen als Hilfszellen gedeutet wurden. Die Innenzellen besitzen frei emporragende Stiftchen an ihrer Oberfläche. Bei Tritonen kann man beobachten, daß diese Sinnesorgane während der Brunstzeit, also wenn das Tier im Wasser lebt, die oben geschilderte Anordnung zeigen. Wenn aber die Tiere dann lange Monate auf dem Lande zubringen, schützen sich die für das Wasser als umgebendes Medium abgestimmten Organe dadurch vor dem verderblichen Einfluß der Luft, daß sie in die Tiefe sinkend einen Knospenfollikel bilden (Fig. 21). An der Oberfläche wird ein Schleimpfropf gebildet, ferner erfahren die Außenzellen eine Veränderung, die dem Verhornungsprozesse nahe steht. Bei manchen Derotremen, z. B. Cryptobranchus, bei welchen ebenfalls eine Tieflagerung dieser Organe sich ausbildet, kann man am Grunde des Follikels eine Papille nachweisen, die außer dem Sinnesnerven eine Blutgefäßschlinge trägt. In solchen Gebilden kann man die stammesgeschichtliche Grundlage der Säugetierhaare erblicken. Die Sinnesorgane können sich durch Teilung vermehren. Auf dieser Fähigkeit beruht zum Teil die Gruppenstellung dieser Organe, doch kann diese auch dadurch veranlaßt sein, daß die Sinnesorgane auf Schuppen angeordnet waren und dadurch eine Gruppenanordnung erwarben, die auch nach Schwund der Schuppen beibehalten wurde (Lit. 15 und 16).

Hautwarzen bestehen bei vielen Amphibien. In vielen Fällen handelt es sich um flache oder konische Lederhautpapillen, über welchen die Epidermiszellen reichlicher ausgebildet und intensiver verhornt sind, so daß Warzen oder Stacheln erscheinen (Bufo, Triton u. a.), bei manchen Formen (Pleurodeles) sind die Warzen dunkel-

pigmentiert. Andere meist breite, flache Warzen besitzen in ihrer Bindegewebspapille Tastkörperchen, eiförmig zusammengeschlossene Zellen, zwischen welchen sich ein Nervenendbäumchen aufzweigt (Lit. 9, 10, 11, 16).

Die Terminalorgane an den Zehen treten bei allen tetrapoden Wirbeltieren in Form von Hornorganen auf. Bei Amphibien sind sie noch schwach entwickelt: bei Siredon eine einfache konische Hornkappe bildend, die als eine gleichmäßige Verstärkung des Stratum corneum erscheint, bildet sich bei anderen Perennibranchiaten eine dorsalkonvexe Krümmung der Zehenendglieder aus und damit eine stärkere Verhornung an der Dorsalfläche des Zehenendgliedes (Fig. 22). Das ist der Beginn der Krallenbildung. Auch bei Anuren findet sich ähnliches. Daß die Krallen sich stammesgeschichtlich erst bei Amphibien gebildet haben, ergibt die Tatsache, daß sie bei vielen Stegocephalen, wie aus fossilen Fußspuren ersichtlich, noch fehlen (Lit. 7).

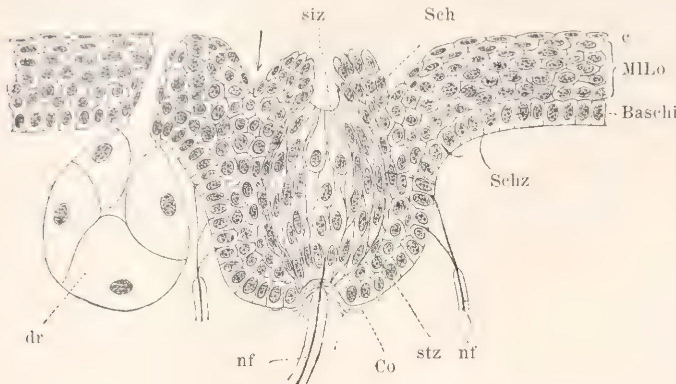


Fig. 21. Hautsinnesorgan eines erwachsenen Triton, senkrechter Schnitt. Sch Knospenscheide, siz Sinneszellen, stz Stützzellen, Schz Deckzellen, nf Nervenfaser, Co einige Fasern der Lederhaut, dr Hautdrüse, Baschi Basalschicht der Epidermis, MlLo Mittelschicht, c Hornschicht des Oberhautepithels Nach Maurer. Aus K. C. Schneider.

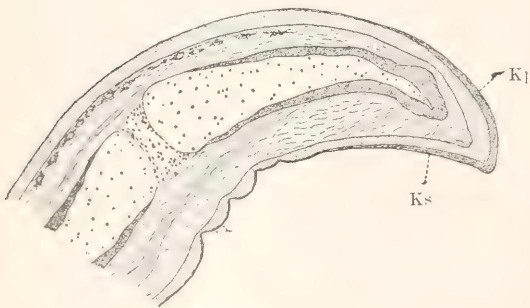


Fig. 22. Medianer Längsschnitt durch ein Zehenendglied eines Amphibium (Siren lacertina). Erste Krallenbildung. Kp Krallenplatte, Ks Krallensohle. Nach Göppert. Aus Gegenbaur.

4g) Reptilien. Das Integument der Reptilien ist lufttrocken, also keine Schleimhaut mehr. Es entbehrt fast völlig eines Drüsenapparates. Sehr verbreitet sind Schuppen, die als Hornschuppen im wesentlichen epidermoidale Bildungen sind, an ihrer ersten Anlage und ihrem Aufbau ist aber auch die Lederhaut beteiligt (Fig. 23). Die Färbung der Haut ist im wesentlichen durch Chromatophoren, die in der Lederhaut angeordnet sind, veranlaßt, obgleich auch in den Zellen der Epidermis häufig Pigment nachweisbar ist (Lit. 16).

Die Epidermis ist stets ein mehrschichtiges Plattenepithel. Es zeigt eine basale Zylinderzellenlage, darüber einige Lagen kubischer Zellen und dann folgt ein Stratum corneum, aus verhornten Zellschüppchen bestehend. Jedes Schüppchen entspricht einer Zelle, die unter Umwandlung ihres Zellkörpers zu Hornsubstanz abgestorben ist, dabei ist auch der Kern geschwunden. Das Stratum corneum hat eine bestimmte Dicke und wird bei vielen Reptilien periodisch im Häutungsprozeß abgeworfen, in Fetzen bei Eidechsen, einheitlich bei Schlangen (Natternhemd). Die Oberfläche des Stratum corneum ist durch eine Lage sehr kleiner verhornter Zellschüppchen, das sogenannte Oberhäutchen

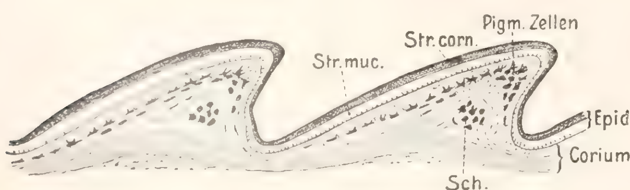


Fig. 23. Medianer Längsschnitt durch zwei Schuppen der Eidechse (Lacerta agilis). Sch Rest einer Knochenschuppe. Nach Maurer. Aus Bütschli.

abgeschlossen. Wenn ein Stratum corneum abgeworfen wird, ist das folgende Stratum corneum darunter schon ganz fertig gebildet mit seinem Oberhäutchen. Man findet bei Schlangen und Eidechsen oft drei Strata cornea übereinander gebildet. Ueber den Oberhäutchen der tiefen Strata cornea findet sich meist eine Lage unvollkommen verhornter Zellen des darüberliegenden Stratum corneum. Die platten Zellen sind hier mit kleinen Körnchen (Keratohyalin) erfüllt. Bei Schildkröten und Krokodilen findet Häutung nicht statt, da wird unter fortwährender Vermehrung der Zellen des Stratum corneum dieses sehr mächtig, an der Oberfläche findet nur ein geringer Verbrauch von Hornschüppchen statt. Bei Eidechsen und Schlangen tritt an manchen Stellen Luft in die Epidermis, zwischen die Zellen des Stratum corneum ein, die Oberhaut wird pneumatisch.

Die Lederhaut, das Corium der Reptilien, zeigt wiederum zwei Schichten, eine oberflächliche subepidermoidale Schicht aus zartem lockerem faserigem Bindegewebe bestehend und eine tiefere derbe Schicht mit lamellösem Bau wie bei niederen Wirbeltieren. Die Lamellen dieser Schicht bestehen aus parallel verlaufenden Bündeln von Collagenfasern, in den benachbarten Lamellen kreuzen sich die Bündel nahezu in rechtem Winkel. Die subepidermoidale Schicht ist in komplizierter Weise differenziert. Sie enthält in dem lockeren faserigen Bindegewebe, das ihre Grundlage bildet, erstens glatte Muskelzellen, die einzeln oder in Bündeln angeordnet sie senkrecht durchsetzen und an der Basis der Oberhaut mit deren Epithelzellen in direktem Zusammenhang stehen. Ferner enthält diese Schicht in verschiedener Anordnung und Komplikation das Stratum pigmentosum, aus pigmentierten Bindegewebszellen, Chromatophoren bestehend. Diese Zellen sind zum Teil direkt der Basis der Oberhaut angelagert, teils liegen sie tiefer. Sie bestehen aus gleichartigen oder aus Schichten verschieden gefärbter Zellen, die übereinander liegen, wie z. B. beim Chamäleon, wo sie sehr kompliziert ausgebildet sind. Zu diesen Chromatophoren treten Nervenfasern, die sich endbäumchenartig um sie aufzweigen. Indem diese Nerven den Chromatophoren Reize zuführen, die bald die oberflächlichen, bald die anders gefärbten tiefen Zellen zur Kontraktion anregen, so daß verschieden gefärbte Schichten sichtbar werden, kommt der dem Willen unterworfene plötzliche Farbenwechsel dieser Tiere zustande. Die der Epidermis zunächst gelegenen Chromatophoren schicken ihre mit Farbstoff beladenen Fortsätze auch in die Interzellularlücken der Epidermis hinein und sollen ihre Farbstoffkörnchen an die Epidermiszellen abgeben (Eidechse. Fig. 23). Außer den Chromatophoren findet man bei manchen Reptilien (Scincoiden, Blindschleichen, Krokodile) Knochenschuppen in der subepidermoidalen Schicht der Lederhaut und zwar liegen diese in den Schuppen unter dem Stratum pigmentosum. Bei der Eidechse bestehen an der betreffenden Stelle eigentümlich zusammengeballte Zellmassen, die, zum Teil pigmentiert, als Reste der Knochenschuppen zu beurteilen sind (Fig. 23 Sch.). Die Schuppen bestehen, wo sie ausgebildet sind, aus echtem zellenhaltigen Knochengewebe. Ob sie direkt an die Knochenschuppen der Fische anzuschließen sind, oder nicht vielmehr spätere selbständige Neubildungen darstellen, ist zweifelhaft. Die subepidermoidale Schicht der Lederhaut bildet die bindegewebige Grundlage aller Schuppenbildungen der Reptilien, die tiefe straffe Coriumschicht dringt nicht in die Schuppen ein. Letztere wird auch von den Hautnerven nur senkrecht durchsetzt. Die sensiblen Endäste der Nerven finden ihre sehr reiche Verzweigung ebenfalls in der subepidermoidalen Coriumschicht. Hier treten sie zum Teil zu Tastzellen in Beziehung, die ebenfalls unter der Epidermis angeordnet sind.

Die charakteristischsten Organe des Integumentes bei Reptilien bilden die Schuppen, an deren Aufbau sowohl die Oberhaut, als auch die Lederhaut beteiligt ist. Lederhautpapillen von verschiedener Form und Größe sind überkleidet von der Epidermis, deren Hornschicht meist lokal stärker ausgebildet ist. So entstehen kleine Hornplatten oder Höcker. Durch Vergrößerung der Höcker kommen Stacheln zur Ausbildung. Die charakteristischsten Schuppen zeigen Eidechsen und Schlangen, während bei Phrynosoma unter Lacertiliern Stacheln bestehen. Die Stacheln können auch unter zackenartiger Verbreiterung zu Kammbildungen führen (Iguana). Große Platten bilden die Schuppen bei Krokodilen. In der Lederhaut sind Knochenplatten, diesen entsprechend von der Epidermis Hornplatten ausgebildet. Bei Schildkröten bestehen ebenfalls mächtige epidermoidale Hornplatten. Die Knochentafeln, mit denen sie hier innig verbunden sind, zeigen aber eine andere Konfiguration als die Hornplatten, sind also besonderer Art, was zum Teil durch ihre Beziehung zum Innenskelett bedingt ist. Diese Knochenplatten sind also nicht mit denjenigen der Krokodile oder anderer Reptilien direkt vergleichbar. Hornplatten, wie sie bei Krokodilen am ganzen Körper verbreitet sind, findet man bei den meisten Reptilien am Kopfe, ferner bestehen Hornschienen an der Bauchfläche des Rumpfes bei Schlangen und Eidechsen.

Außer den Hornschuppen sind bei Reptilien Hautskelettbildungen verschiedener Art und Anordnung zu nennen. Abgesehen von den Knochenschuppen in der Lederhaut bei Scincoiden, Blindschleichen und Krokodilen sind zunächst an der Ventralfläche des Rumpfes als Bauchsternum und Bauchrippen bei Sphenodon und Krokodilen bestehende Knochenspangen zu erwähnen, die letzteren in schräger Anordnung jederseits und zwar jede Bauchrippe aus einer größeren Zahl kleiner Spangen, oder nur aus zwei Stücken zusammengesetzt. Sie sind, dem Integument entstammend, mit der Rumpfmuskulatur in Beziehung getreten. Ferner bestehen bei anderen Formen große Knochenplatten, teils dorsal, teils ventral. Bei den fossilen Formen (Archegosaurus) bestanden sie in großer Ausbildung in der Brustregion und schlossen sich dem inneren Skelett an. Bei Ascalaboten, Krokodilen noch am mächtigsten erhalten, finden sie sich bei Lacertiliern nur an einigen Stellen, in der Schläfen- und Supraorbitalgegend. Bei fossilen Formen der Saurier stellten diese Hautpanzerplatten einen mächtigen Apparat dar, wie z. B. bei Stegosaurus, wo die Stacheln und Platten einen gewaltigen Rückenkamm bildeten. Die stärkste Ausbildung erfahren die Hautskelettbildungen bei den Schildkröten, wo sie in ausgedehntem Maße auch mit dem Innenskelett in Verbindung treten und den ganzen Habitus des Körpers beherrschen. Bei Dermocheliden ist der Hautpanzer noch durch einzelne kleine Knochentäfelchen zusammengesetzt, die bei den Cheloniern und Emyden einen geschlossenen Rückenschild (Carapax) und Bauchschild (Plastron) formieren (Genaueres s. Gegenbaurs Vergleichende Anatomie).

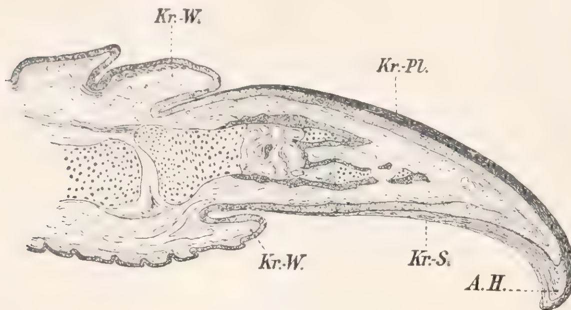


Fig. 24. Medianer Längsschnitt durch das Zehenendglied eines Embryo vom Krokodil. Krallenbildung. Krpl Krallenplatte, Krs Krallensohle, Krw Krallenwall, Ah Ausfüllungshorn.

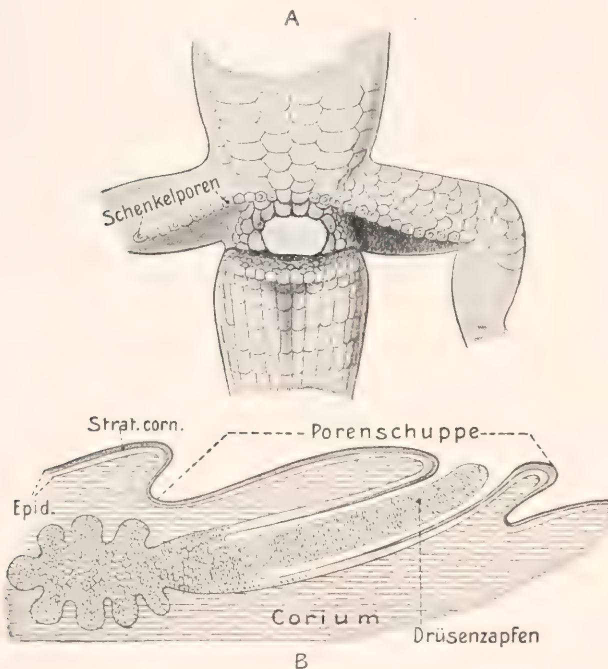


Fig. 25. Schenkelporen der Eidechse (Lacerta agilis). A hintere Rumpfgegend des Männchens von der Bauchseite mit den Schenkelporen. B eine Schenkelpore im Längsschnitt. Nach Maurer und Schäfer. Aus Bütschli.

Die Terminalorgane an den Zehen schließen sich als Krallenbildungen an die Befunde der Amphibien an. Unter intensiverer Verhornung hat sich eine dorsale Krallenplatte und ventrale Krallensohle gebildet (Fig. 24). Die dorsale Platte zeigt ein festeres Gefüge derHornschüppchen. Auch bildet sich in der Umgebung der Kralle ein Hautwall, der den proximalen Teil der Kralle überdeckt. Bei Lacertiliern vergrößert sich die Krallenplatte unter seitlicher Kompression der Kralle auf Kosten der Krallensohle. Dadurch entsteht eine ventralwärts gekrümmte scharfe und wirksame Spitze, während bei Schildkröten in Anpassung an die Schwimmfunktion eine breitere Ausbildung der Krallen besteht (Lit. 7).

Als eigenartige Hautorgane der Lacertilier sind die Schenkelporen zu nennen. Sie wurden von Leydig zuerst beschrieben und stellen eine Reihe von Hornzapfen längs der medialen ventralen Kante des Oberschenkels dar (Fig. 25A). Bei manchen

Formen besteht eine doppelte Reihe dieser Organe (Aleponotus, Metopoceras). Sie sind beim männlichen Geschlechte stärker ausgebildet als beim weiblichen und erfahren zur Brunstzeit eine besondere Vergrößerung. Sie entstehen als zapfenartige Einwucherungen der Epidermis in die Lederhaut und am Grunde des Zapfens entstehen alveoläre Ausbuchtungen. Die Epithelzellen erfahren hier eine Umbildung, die zur Verhornung führt. Es treten zuerst feine Körnchen (Keratohyalin?) in den Zellkörpern auf. Die verhornten Zellen bilden einen mächtigen konischen Zapfen, der über die Oberfläche der Haut kurz hervorragt (Fig. 25B). Für diesen Zapfen bildet der in die Lederhaut eingewachsene Follikel das Keimlager (Maurer, Epidermis). Mit Drüsen hat diese Bildung nichts zu tun, vielmehr ist ihre stammesgeschichtliche Grundlage in Verhornungen an der gleichen Stelle der Oberschenkel bei manchen Amphibien zu finden (z. B. Diemyctilus viridescens). Man hat diese Organe als sekundäre Sexualcharaktere beurteilt.

Während die Schenkelporen mit Drüsen nichts zu tun haben und Drüsen im Integument der Reptilien fast ganz fehlen, sind bei Krokodilen und Schildkröten doch Reste dieses Apparates in den sogenannten Moschusdrüsen erhalten. Bei Krokodilen sind es ein paar Säcke, zur Seite des Unterkiefers, bei Schildkröten liegen sie an der Verbindungsstelle des Rücken- und Bauchschildes. Ihrem Bau nach sind es mit Schleimhaut ausgekleidete Säcke, die mit engem Ausführgang ausmünden.

Bei einigen afrikanischen Chamäleoniden kommen in der Gegend der Achselhöhle eigentümliche Einsenkungen der Oberhaut vor, die mit Drüsen verglichen worden sind; genaueres über sie ist nicht bekannt.

Endlich sind im Integument der Reptilien Tastorgane zu beachten, die am Kopf, sowie auf den Schuppen am ganzen Körper verbreitet vorkommen. Am Kopfe der Schlangen sind grubenförmige Vertiefungen von Leydig als epidermoidale Sinnesorgane beschrieben worden. Merkel hat sie als Tastorgane unter der Oberhaut im Corium geschildert (Lit. 19). Was zunächst ihre Verbreitung betrifft, so findet man sie bei Schlangen am Kopf und bei manchen Ophidiern sind sie auch auf den Körperschuppen und zwar bald eines, bald zwei und mehr auf jeder Schuppe in der Nähe von deren hinterem Rande angeordnet. Bei den Eidechsen sind sie meist auf den Kopf beschränkt, bei Hatteria und der Blindschleiche findet man sie auf jeder Körperschuppe und zwar bei Hatteria zwei bis vier auf der oberen Fläche am Hinterrande jeder Schuppe, bei Anguis ein einziges auf der Mitte jeder Schuppe. Bei Krokodilen findet man bei den amerikanischen Formen eines auf der Mitte jeder Schuppe, während sie bei den afrikanischen und asiatischen Formen fehlen. Was ihren feineren Bau betrifft, so kann man zwei Formen unterscheiden. Die eine Form findet sich bei Hatteria und Anguis und ist dadurch charakterisiert, daß die Sinneszellen durch die basalen Zellen der Epidermis dargestellt sind; diese senden feine fibrilläre Fortsätze in die subepidermoidale Schicht, wo Nerven zu ihnen treten, die Hornschicht ist über diesen Zellen lokal verdünnt und dadurch erscheinen die Gebilde makroskopisch als kreisrunde kleine helle Flecke. Bei der zweiten Form sind die sensoriellen Zellen unter der Epidermis, in der subepidermoidalen Schicht angeordnet, bei Schlangen (Coronella) in einer kleinen Coriumpapille unmittelbar unter der Epidermis, bei Krokodilen als mehrere Zellkomplexe (Tastkörperchen) abgerückt von der Oberhaut in einer breiten Lederhautpapille angeordnet. Das ganze Gebilde erscheint auch hier makroskopisch als heller Fleck. Zu solchen Tastkörperchen tritt eine oder mehrere markhaltige Nervenfasern. Genaueres s. Merkel und Maurer (Epidermis).

4h) Vögel. Das Integument der Vögel wird durch das Federkleid beherrscht. Sehen wir zunächst von diesem ab, so erscheint am Körper eine sehr zarte Epidermis auf einem ebenso zarten Corium. Nur an den Füßen ist das Integument unter der Ausbildung von Hornschuppen, welche den Gebilden der Reptilien gleichen, stärker entwickelt. Die Oberhaut ist ein mehrschichtiges Plattenepithel. Es zeigt eine basale Lage zylindrischer Zellen, darüber wenige Lagen kubischer Zellen und dann folgt ein Stratum corneum, das aus nur wenigen Zellagen besteht. Die Lederhaut läßt eine aus lockerem faserigem Bindegewebe bestehende subepidermoidale Schicht unterscheiden und darunter eine derbere lamellös gebaute Schicht, die derselben Hautschicht der niederen Wirbeltiere gleicht, nur viel zarter ist. Papillen fehlen der Lederhaut zwischen den Federn ganz. In der Lederhaut findet die Verbreitung der Blutgefäße und Nerven der Haut statt. Unter der lamellösen Schicht besteht ein Stratum subcutaneum aus lockerem faserigen Bindegewebe mit Fettzellen (panniculus adiposus), die besonders bei Schwimmvögeln reichlich ausgebildet sind.

Eine besondere Ausbildung zeigt die Oberhaut der Vögel am Schnabel, wo das Stratum corneum die Schnabelscheide bildet. Bei Lamellirostres ist diese Scheide im ganzen weich, nur an der Spitze des Schnabels hart ausgebildet, während sie bei allen übrigen Formen in der bekannten harten

Entfaltung gefunden wird. Beim Vogel im Ei entsteht eine nur kurze Zeit vorhandene mit Kalksalzen imprägnierte Verdickung der Scheide nahe der Spitze des Oberschnabels. Sie wird als Eizahn bezeichnet und dient zur Eröffnung der Schale beim Ausschlüpfen. Ob dieses Gebilde eine Neuerwerbung der Vögel oder ein Rudiment von den mächtigen Nasalhöckern mancher Reptilien darstellt (Ceratosaurus unter den Dinosauriern), ist nicht sicher (Lit. 7).

Drüsen finden sich im Integument der Vögel ebensowenig wie bei Reptilien. Die Haut ist vollkommen lufttrocken. Zur Einfettung des Gefieders ist nur ein paariges Drüsenorgan, die Bürzeldrüse (Glandula uropygii) ausgebildet, an der Dorsalfläche des Schwanzes (Fig. 26). Sie liegt zwischen

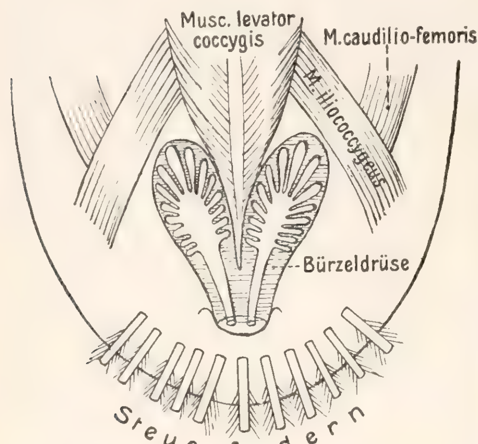


Fig. 26. Schema der Bürzeldrüse eines Vogels. Ansicht von der Rückenseite. Nach Koßmann und Gadow. Aus Bütschli.

den Spulen der Steuerfedern, über den Schwanzwirbeln. Die Drüse besteht aus jederseits einem großen rundlichen Lappen, die beiderseitigen können auch zu einer einheitlichen Masse verbunden sein. Jederseits führen ein oder bei Schwimmvögeln mehrere (fünf bis sechs) Ausführgänge zu einer auf der Mitte der Drüse gelegenen Papille, auf der sie frei ausmünden. Die Anlage der Drüse stellt sich in Form einer paarigen Einsenkung des Integumentes dar, das sackartig ist; von der Wandung des Sackes sprossen dann viele Drüsenschläuche aus. Die Drüsenzellen sondern ein öliges Sekret ab, mit welchem der Vogel sein Gefieder einfettet. Stammesgeschichtlich ist dieses Organ nicht wohl an Hautdrüsen niederer Wirbeltiere anzuschließen, vielmehr ist es als eine Neuerwerbung der Vögel aufzufassen, vielleicht veranlaßt durch die allmähliche Reduktion des Schwanzes und die Aufwärtskrümmung der Schwanzwirbelsäule, wobei das Integument an der Dorsalfläche des Schwanzes sich in Falten legt (Lit. 4 und 7).

Von Terminalorganen an den Zehen sind bei Vögeln an der zum Flügel umgebildeten Vorderextremität nur bei einigen Formen Krallen an den zwei ersten Zehen erhalten (einige Ratiten), nur an der ersten Zehe auch bei einigen Carinaten (Alectoriden). Diese weisen auf einen Reptilienzustand zurück, wo die Vorderextremität noch nicht Flugorgan war. An den Zehen der Hinterextremitäten bestehen plantarwärts gekrümmte Krallen (Fig. 27), seitlich kom-



Fig. 27. Längsschnitt durch ein Zehenendglied eines Huhns (Gallus domesticus). Kralle. n Krallenplatte, s Krallensohle. Nach Gegenbaur.

primiert, mit mächtiger Verhornung des dorsalen Teiles, während der plantare Teil reduziert ist. Bei manchen Formen bestehen plattere an Nägel erinnernde Formen. Sie schließen sich an Reptilienzustände an.

Tastorgane in der Haut der Vögel sind auf die Gegend des Schnabels und auf die Mundhöhle beschränkt. Sie finden sich nur bei wenigen Formen, z. B. der Ente, wo sie als kleine eiförmige Gebilde, aus wenigen Zellen bestehend, in dem subepidermoidalen Bindegewebe, meist in kleinen Papillen angeordnet sind (Grandrysche Körperchen). Die Tastzellen liegen wie Geldstücke in einer Geldrolle übereinander. Sie haben einen feingranulierten Plasmakörper und in dessen Mitte einen rundlichen Kern. Zu diesem Gebilde treten eine oder mehrere markhaltige Nervenfasern, deren Achsenzylinder sich endbäumchenartig in der Umgebung und zwischen den Zellen aufzweigt.

Die Federn zeigen in ihrer ersten Anlage völlige Uebereinstimmung mit der Anlage der Reptilienschuppen. Eine Lederhautpapille wird von ektodermalem Epithel überkleidet. Daraus entsteht aber nicht sofort die Feder, sondern zuerst ein Jugendzustand der Feder, die Dune, die nur vorübergehende Bedeutung hat und in ihrem Bau Besonderheiten zeigt, die sie als durchaus eigenartiges Gebilde erscheinen läßt. Davies, der die Entwickelung der Federn am eingehendsten studiert hat, unterscheidet in ihrer Entwickelung sechs Stadien (Fig. 28 1 und 2), (Lit. 5). In den vier ersten Stadien stimmt sie völlig mit der Reptilienschuppe überein; im fünften Stadium sinkt die Papille mit der schuppenartigen Epidermisüberkleidung

in die Tiefe der Lederhaut und im sechsten Stadium zerteilt sich der Hornüberzug in einzelne Hornfäden, welche die radiär gebaute Dune darstellen (Fig. 28 3). Sehr rasch nach der Erstlingsdune bildet sich die bleibende Feder auf der gleichen Papille und diese Feder hat wieder einen Bau, der im Grundplan auf eine mächtig entfaltete Hornschuppe zu beziehen ist (Fig. 28 4). Man unterscheidet an ihr die basale Spule, an die sich der Schaft mit der Fahne anschließt. Histologisch besteht die Feder aus lauter Hornschüppchen und Hornfasern, deren jede eine verhornte Epidermiszelle darstellt. Diese sind aufs innigste miteinander verbunden. Die so sehr mannigfaltige Färbung der Feder ist zum Teil durch Pigmentkörnchen in den verhornten Zellen veranlaßt, zum Teil handelt es sich um Interferenzerscheinung. Der in der Mauser stattfindende regelmäßige Federwechsel spielt sich anatomisch so ab, daß die ganze Feder, Spule mit Schaft abfällt und auf der alten Papille eine neue Hornfeder vom gleichen Bau wie die erste Feder zur Ausbildung kommt. Die Papille hat demnach eine große Bedeutung. Ihrem Bau nach besteht sie aus einer, Grundlage von fibrillärem Bindegewebe, und in diesem ist ein kompliziertes Blutkapillarnetz, sowie sehr reichliche markhaltige Nervenfasern enthalten. Man unterscheidet ihrer Form nach verschiedene Federn, als Schwungfedern an den Flügeln, Deck- und Konturfedern, sowie Steuerfedern des Schwanzes, Flaumfedern am Rumpfe. Bei manchen Formen (Wasservögeln und Nachtraubvögeln) kommen auch Dunen vor, die sich aber von der Erstlingsdune dadurch unterscheiden, daß sie Spule

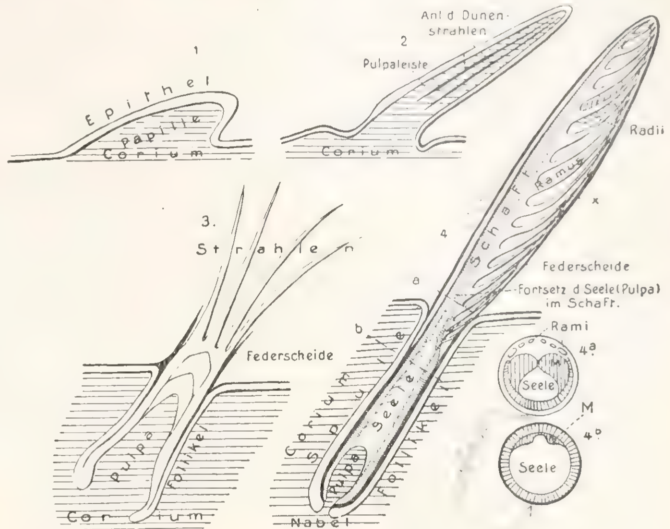


Fig. 28. Schemata zur Entwickelung der Feder. 1 Erste Anlage. 2 Beginnende Einsenkung des Follikels. Bildung der Pulpaleiste. 3 Erstlingsdune im Follikel. 4 Konturfeder in ihrem Follikel, von der Federscheide umschlossen. 4a und b Querschnitte in der Höhe a und b der Figur 4. Nach Davies. Aus Bütschli.

und Schaft besitzen. Die Federn sind am Rumpfe in Fluren (Pterylae) angeordnet, paarig an der Rücken- wie an der Bauchfläche. Mit den Federn stehen Hilfsorgane in Verbindung, darunter besonders glatte Muskelzellen, die in starken Bündeln von der Oberhaut abwärts zur Federscheide ziehen und die Sträubung des Gefieders veranlassen (Lit. 5, 7 und 16). Die Sonderung des Gefieders in stärkere und schwächere Federn besteht nicht von vornherein. Vielmehr besteht eine gleichmäßige ununterbrochene Befiederung nicht nur im Erstlingsdunenkleid, sondern auch dauernd im Gefieder der Kasuare.

Von Besonderheiten der Federn ist noch angegeben, daß bei manchen Vögeln (Tauben) Federn auf den Schuppen der Füße vorkommen, wobei in manchen Fällen eine Gruppe von zwei oder drei Federn auf einer Schuppe stehen. Ferner entstehen bei Dromaeus an manchen Stellen zwei Federn auf einer Papille. Endlich sind auch in einzelnen Fällen Andeutungen von Talgdrüsen an Federfollikeln erkannt worden (de Meijere).

4i) Säugetiere. Für das Integument der Säugetiere ist das Haarkleid, charakteristisch. Es ist außerdem ganz besonders durch seinen großen Drüsenreichtum vom Integument der Sauropsiden unterschieden. Ferner ist das Integument der Säugetiere durch Einrichtungen, welche der Pflege und Ernährung der Jungen dienen, vom Integument aller übrigen Wirbeltiere ausgezeichnet. Hierzu gehören die Mammartaschen und der Beutel zur Aufnahme und Bergung der Jungen bei Monotremen und Marsupialiern, sowie der Apparat der Milchdrüsen bei allen Säugetieren. Auch die Terminalorgane der Zehen zeigen bei keiner anderen Wirbel-

tierklasse so mannigfaltige Ausbildung wie bei Säugetieren (Krallen, Klauen, Hufe, Nägel). Endlich sind die Horn- und Geweihbildungen auf dem Kopfe durchaus eigenartig. Wir unterscheiden am Integument auch hier wiederum die epitheliale Oberhaut oder Epidermis und die bindegewebige Lederhaut oder das Corium (Cutis).

Die Epidermis besteht allgemein aus mehrschichtigem Plattenepithel, an welchem die Elemente der oberflächlichen Lagen durch Verhornung abgestorben sind (Fig. 29).

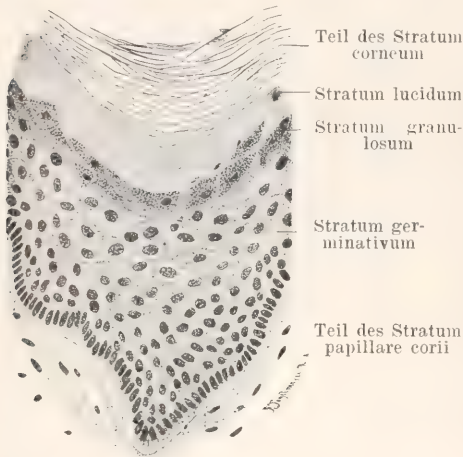


Fig. 29. Senkrechter Schnitt durch das Oberhautepithel der Fußsohle des Menschen. Nach Stöhr.

Man unterscheidet die tiefe aus lebenden Zellen bestehende Schicht als Malpighische Schleimschicht (Stratum Malpighi), die oberflächliche Schicht als Hornschicht (Stratum corneum). Zwischen beiden finden sich noch zwei Schichten, in welchen sich der Verhornungsprozeß abspielt. Das Stratum Malpighi besteht aus einer basalen einfachen Lage Zylinderzellen, über welchen mehrere Lagen rundlicher Zellen folgen. Zwischen allen diesen Elementen besteht eine Interzellularstruktur: feine Spalträume mit Gewebssaft erfüllt und durch feine Verbindungsfäden der benachbarten Zellen durchsetzt. In diesen interzellulären Spalträumen findet auch die Aufzweigung der Endbäumchen sensibler Nervenfasern statt. Nach der Oberfläche zu gehen die Zellen des Stratum Malpighi in leicht abgeplattete Zellen über, die in ihren Plasmakörpern feine Körner enthalten. Diese, als Keratohyalin bezeichnet, sind die Vorläufer der Hornsubstanz. Ob sie bloß vom Plasma der Zellen gebildet werden oder ob auch der Zellkern bei ihrer Bildung eine Rolle spielt, ist nicht sicher nachgewiesen. Diese Schicht, meist aus einer, zuweilen aus zwei bis drei Zellenlagen bestehend, ist als Stratum granulosum der Oberhaut bezeichnet worden. Auf sie folgt nach der Oberfläche zu eine einfache Lage von platten Zellen, in welchen der Verhornungsprozeß gerade abgelaufen ist. Die Zellen bilden hier feine hell glänzende Hornschüppchen, in welchen der Kern in der Regel auch schon geschwunden ist. Diese Schicht bildet das Stratum lucidum. Darauf folgt unmittelbar das oberflächliche Stratum corneum. Dieses besteht aus zahlreichen feinen platten Hornschüppchen, deren jedes einer in Hornsubstanz umgewandelten Epithelzelle entspricht. Sie sind fest miteinander verbunden, die Interzellularstruktur ist im Verhornungsprozeß geschwunden. Die Epidermis ist von sehr verschiedener Dicke. Am mächtigsten ist sie an den Tastballen, also den Sohlenflächen der Zehen, wo man infolge der reichlichen Abnutzung alle die genannten Schichten wohl jederzeit nachweisen kann. Im übrigen ist die Epidermis an der Rückenfläche des Rumpfes, sowie an den Streckflächen der Extremitäten stärker ausgebildet, als an der Bauchfläche des Rumpfes und an den Beugeflächen der Extremitäten. An allen diesen, bei Säugetieren meist behaarten Stellen ist die Epidermis im allgemeinen recht arm an Zellenlagen und das Stratum lucidum und granulosum sind nicht immer nachweisbar, vielmehr schließt sich das Stratum corneum unmittelbar an das Stratum Malpighi an, woraus zu schließen ist, daß der Verhornungsprozeß nicht immer gleichmäßig verläuft, sondern zuweilen sistiert, um dann wieder einzusetzen. Die Oberfläche der Epidermis ist in der Regel glatt, auch wenn die unterliegende Lederhaut sich in Form von Papillen gegen ihre Basis erhebt. Nur an den Tastballen der Sohlenflächen der Zehen erhebt sich die Oberhaut in Form charakteristischer Leistchen. Auch an der Schnauze vieler Säugetiere bestehen häufig Erhebungen der Oberhaut. Der Bau der Oberhaut des Menschen stimmt genau mit den oben geschilderten Verhältnissen überein, auch in bezug auf ihre Mächtigkeit an den einzelnen Teilen des Körpers. Zu erwähnen ist noch, daß die Oberhaut zuweilen Sitz von Pigment ist. Bei Säugetieren findet man besonders an den unbehaarten Stellen der Schnauze Pigment in Form schwarzer oder brauner Körnchen in den Plasmakörpern der Zellen des Stratum Malpighi, zuweilen auch spärlich in den Schüppchen des Stratum corneum. Auch bei den farbigen Menschenrassen ist die Oberhaut und zwar das Stratum Malpighi der Sitz des Farbstoffs, der sich in Körnchenform in den Zellkörpern, nicht im Kern findet.

Auch bei den weißen Rassen findet sich ein Rest des Hautpigments in den Zellen der basalen Lage des Stratum Malpighi an einzelnen Körperstellen: am Scrotum, in der Achselhöhle, an der Brustwarze und in der Gegend um den After.

Die Lederhaut, das Corium, besteht durchweg aus lockerem faserigem Bindegewebe und läßt drei Schichten unterscheiden (Fig. 30). Direkt unter der Oberhaut findet



Fig. 30. Senkrechter Schnitt durch die Haut eines Menschen (Fußsohle). E Oberhaut, C Lederhaut, m Malpighische Schicht, g stratum granulosum, l stratum lucidum, c stratum corneum. v Blutgefäß, pa Fettzellen. s Schweißdrüsen. Nach Stöhr.

sich das Stratum papillare, so genannt, weil es sich in Form von kleinen konischen oder fingerförmigen Papillen gegen die Basis der Epidermis erhebt. Es besteht aus sehr zartem Bindegewebe, das reich an Saftspalten ist. In dieser Schicht findet die Auflösung der Blutgefäße der Haut in ihr Kapillarnetz statt. In vielen, ja den meisten Papillen findet man feine Kapillarschlingen, woraus die Bedeutung dieser Papillen als ernährende Einrichtungen für die Oberhaut erhellt. In anderen Papillen, besonders an den Tastballen der Sohlen und Zehen, findet man Tastkörperchen, zu welchen markhaltige Nervenfasern treten, solche Papillen hat man als Papillae tactus bezeichnet. Unter dem zarten Stratum papillare folgt die eigentliche derbe Lederhaut, das Stratum reticulare, das nicht lamellöse Struktur zeigt, sondern aus unregelmäßig sich durchflechtenden Fibrillenbündeln besteht. Hier sind die Fibrillenbündel dicker und inniger durchfilzt, so daß die Saftspalten auf ein Minimum reduziert sind. Das Stratum reticulare ist ebenfalls an der Rückenfläche des Rumpfes stärker als an der Bauchfläche ausgebildet und an den Streckseiten der Extremitäten stärker als an den Beugeflächen. An den Stellen stärkerer Entwickelung sind nicht mehr Fibrillenbündel nachweisbar, sondern die einzelnen Bündel sind von größerer Dicke. Diese Schicht ist es, aus welcher das Leder gewonnen wird. Unter dieser Schicht folgt das Stratum subcutaneum, das Unterhautbindegewebe, dessen Grundlage wiederum lockeres faseriges Bindegewebe darstellt, aus zarten, lose durchflochtenen Bündeln bestehend mit weiten Saftspalten. Hier findet die gröbere Aufzweigung der Hautgefäße und der sensiblen Nerven der Haut statt. Besonders ausgezeichnet ist diese Schicht durch die Einlagerung von traubigen Gruppen von Fettzellen. Diese bilden das Fettpolster der Haut, den Panniculus adiposus, der nur selten fehlt. Einige Stellen entbehren seiner stets: das Scrotum und die Brustwarzen, auch die Augenlider, die Ohrmuschel. Elastische Fasern kommen in allen Schichten der Lederhaut bei Säugetieren vor, in Form feiner vielfach geteilter, oft ein weitmaschiges Netzwerk bildender Fasern (Kernfasern der Haut des Menschen). Glatte Muskelzellen sind ebenfalls in der Lederhaut erstens in Verbindung mit tubulösen Hautdrüsen verbreitet, deren Schläuchen sie als einfacher Belag angeschlossen sind, ferner treten sie in Form geschlossener Bündel mit den Haarbälgen in Beziehung (Arrectores pilorum), endlich sind sie in Form sich reichlich durchflechtender Bündel in der Lederhaut des Scrotums (hier bilden sie die Fleischhaut des Hodens, Tunica dartos), sowie der Brustwarzen ausgebildet. Quergestreifte Muskeln bilden durch ihr sekundäres Einwandern in das Unterhautbindegewebe bei vielen Säugetieren einen Panniculus carnosus. Hierbei handelt es sich meist um Bestandteile des großen Brust- oder breiten Rückenmuskels, die sich mit ihrem Ursprung in die Haut ausgebreitet haben, es sind also keine Urbestandteile des Integumentes. Ebenso sind die mimischen Muskeln des Gesichts als sekundär zum Integument in Beziehung getretene Skelettmuskeln zu beurteilen (s. den Artikel „Muskulatur").

Besondere Ausbildung erfährt die Leder-

haut bei Perissodactylen, indem hier das Stratum reticulare sehnig umgebildet ist. Es besteht aus straffem faserigen Bindegewebe mit weißem Atlasglanz und zeigt einen den Muskelsehnen nahestehenden mikroskopischen Bau. Bei Cetaceen (den im Wasser lebenden Säugern) ist die ganze Lederhaut so von Fettgewebe durchsetzt, daß das Stratum reticulare ganz darin untergegangen ist, über der Fettschicht findet sich nur ein mehr oder weniger starkes Stratum papillare.

Während das Integument der Säugetiere im allgemeinen glatt ist und nur kleine Lederhautpapillen des Stratum papillare bestehen, sind die Papillen bei Säugetieren, deren Haarkleid im Schwinden begriffen ist, z. B. bei Dickhäutern sehr groß geworden und lassen die Haut borkig erscheinen. Daran nimmt auch die Oberhaut teil. In den Papillen sind hier mächtige Blutkapillarnetze ausgebildet.

Hautdrüsen kommen den Säugetieren in zwei Hauptformen zu: 1. als tubulöse, 2. als alveoläre Drüsen. 1. Die tubulösen Drüsen sind die stammesgeschichtlich älteren. Beim Menschen bilden sie die Schweißdrüsen (Fig. 30), die noch in verschiedenen Modifikationen, als Ohrschmalzdrüsen, Mollsche Drüsen der Augenlider, Circumanaldrüsen vorkommen und besonders als Milchdrüsen große Bedeutung besitzen. Es sind schlauchförmige, in die Lederhaut eingesenkte Drüsen, die bei stärkerem Längenwachstum zuerst sich korkzieherartig winden, dann sich in der Tiefe aufknäueln können (Knäueldrüsen). Der aus dem gewundenen Schlauch gebildete Knäuel wird als Glomus bezeichnet. Der Ausführgang windet sich korkzieherartig durch die Epidermis, die Intercellularlücken in Anspruch nehmend (Fig. 30). Die Wand des Schlauchs besteht aus den kubischen sezernierenden Drüsenzellen, die in einem feinkörnig strukturierten Plasmakörper einen kugeligen Kern in basaler Anordnung besitzen. Diese Zellen begrenzen unmittelbar das Lumen der Schläuche. An ihrer Basis findet sich ein einfacher Belag von längsverlaufenden glatten Muskelzellen in geschlossener Lage, ebenso wie es sich bei den Hautdrüsen der Amphibien fand. Von diesen hat man die tubulösen Drüsen der Säugetiere auch abzuleiten. Ihr Sekret ist ein verschiedenes. Bei manchen Säugern (Pferd) ist es ebenso dünnflüssig wie beim Menschen, wo diese Drüsen den Schweiß absondern. Bei anderen Formen (Carnivoren, Tylopoden) ist das Sekret ölig, d. h. fettreich. Bei letzteren Formen sind die Drüsen nicht knäuelförmig, sondern kürzer, korkzieherartig gewunden. Solche Tiere schwitzen nicht, obgleich sie ebensoviele Schweißdrüsen in der Haut haben wie der Mensch. Das bekannteste Beispiel dafür ist der Hund. Die Schweißdrüsenzellen können wiederholt ihr Sekret ausbilden und abgeben, es ist der Sekretionsprozeß nicht mit einer Auflösung der Zellen verknüpft. Bei den meisten Säugetieren finden sie sich über den ganzen Körper verbreitet, bei manchen fehlen sie an der ganzen behaarten Haut, sind dagegen an den haarlosen Sohlenflächen erhalten (Muriden). Ganz fehlen sie bei den Cetaceen, ebenso beim Maulwurf. Bei der Spitzmaus besteht eine Reihe großer Schweißdrüsen an der Seite des Körpers. In eigenartiger Lokalisation findet man modifizierte Schweißdrüsen am Schwanze des Hirsches und an der Handwurzel des Schweines. An Handteller und Fußsohle sind sie auch beim Menschen in größter Zahl, aber kleinster Ausbildung der Einzeldrüsen entwickelt, während sie in der Achselhöhle in geringer Zahl, aber unter mächtiger Entfaltung der Einzeldrüsen, die ihren Drüsenschlauch sich mehrfach verästeln lassen, ausgebildet sind (Lit. 7, 16).

2. Die alveolären Drüsen (Talgdrüsen) sind als Hilfsorgane der Haare Neubildungen der Säugetiere, sie schließen sich nicht an Hautdrüsen niederer Wirbeltiere an (Fig. 34A). Es sind Ausbuchtungen der Epidermis im Bereiche der Haarwurzelscheide, nahe deren Mündung auf die freie Oberfläche. Die Drüsenalveolen sind mit den sekretbildenden Zellen erfüllt: es sind große polyedrische Elemente, deren Plasmakörper dicht mit feinen Talgtröpfchen erfüllt ist. Der kugelige, nicht sehr große Kern liegt zentral in der Zelle. Bei der Abgabe des Sekretes löst sich die Talgdrüsenzelle auf. Eine solche Zelle kann also nur ein einziges Mal ihr Sekret ausbilden. An der Basis des Alveolus liegt eine einfache Lage kleiner rundlicher Zellen, welche das Ersatzmaterial für die Talgzellen sind. Das Sekret dient zur Einfettung des Haarschaftes. Die Zahl und Stärke der Talgdrüsen an einem Haarbalg ist verschieden, 1 bis 6 sind beobachtet. Bei Bradypus, den Faultieren, fehlen sie ganz. An manchen Körperstellen sind Talgdrüsen, wie an der Haut der Nase des Menschen scheinbar ohne Beziehung zu Haarbälgen. Es ist anzunehmen, daß hier der Haarbalg eine Rückbildung erfuhr.

Bei vielen Säugetieren kommen an verschiedenen Stellen des Körpers Drüsen zur Ausbildung, die teils als Modifikationen der tubulösen, teils als solche der alveolären Drüsen beurteilt werden. Bei manchen hat man auch ihre Herkunft von beiden Drüsen erkannt. Modifizierte Schweißdrüsen finden sich seitlich am Kopfe der Fledermäuse. Am Sporn der hinteren Extremität des Schnabeltieres kommt eine umgebildete Schweißdrüse vor, die ein giftiges Sekret liefert (Riechstoffe). Die Klauendrüse vieler

Wiederkäuer, die ebenfalls Riechstoffe an die Fährte abgibt, scheint aus beiden Drüsenarten und dazwischengelegenem Integument hervorzugehen. Die Schläfendrüse des Elefanten, ebenso die Wangendrüse des Murmeltieres, sowie Drüsenschläuche an der Fußwurzel von Rhinozeros sind hinsichtlich ihrer Stammesgeschichte noch nicht aufgeklärt. Die Violdrüse an der Schwanzwurzel von Wolf und Fuchs, die Brunstdrüse am Kopf der Antilopen, sowie die Thysonschen Drüsen am Präputium des Penis werden den Talgdrüsen zugerechnet. Dies sind nur einige Beispiele der mannigfaltigen Hautdrüsen. Genaueres bei Leydig, Owen und Gegenbaur.

Eine besondere Stellung nehmen die Mammarorgane mit den Milchdrüsen ein (Lit. 2 und 6). Ihre erste Bildungsstätte ist die Ventralfläche des Abdomens, wo die Mammartasche sich anlegt als paariges Hautfeld, in dessen Bereich die Behaarung spärlich, Gruppen von Schweißdrüsen aber zu Milchdrüsen sich ausbilden. Bei Beuteltieren kommt neben der Mammartasche ein Beutel als Hautfalte, das Marsupium, zur Ausbildung, in dessen Grunde die Drüsengruppen auf Zitzen ausmündend liegen. Die Zahl dieser Zitzen schwankt zwischen zwei und acht; sie sind bald paarig, in Reihen, bald in Form eines Ringes angeordnet, auch median gelegene Zitzen kommen vor. Bei manchen höheren Formen (Talpa, Lepus, Sus) findet die Anlage des Mammarapparates in Form einer paarigen Leiste, der Milchleiste, statt, in der man den Rest einer Marsupialbildung erkannt hat. Sie ist an der Seite des Bauchs in weiter Ausdehnung nach vorn angeordnet und auf ihr bilden sich die einzelnen Zitzen aus, wonach die dazwischenliegenden Teile der Leiste sich rückbilden. Die Ausbildung der Zitzen bei höheren Formen stellt sich verschieden dar. Bei Nagern bildet sich am Grunde der Einsenkung des Drüsenfeldes die Gruppe der Milchdrüsen aus. Bei der Laktation stülpt sich aber der Grund der Tasche nach außen vor und die Mündungen der Drüsen liegen auf der Spitze der Zitze. Anders bei Wiederkäuern und Ungulaten. Bei diesen senkt sich das Drüsenfeld dauernd in die Tiefe und die Mammartasche wird zur langen Zitze ausgezogen, deren Lumen der Strichkanal ist. Am Grunde dieses finden sich die Mündungen der Milchdrüsen.

Bei Halbaffen, Affen und Menschen legt sich die Mammartasche flacher an und ihre Mitte trägt die Drüsenmündungen, die auf einer leicht prominenten Papille münden. Der periphere Teil der Mammartasche wird zum Warzenhof. Bei Raubtieren erhebt sich die ganze Mammartasche zu einer prominenten Zitze, auf deren Spitze die Drüsen münden.

Sehr verschieden ist die Zahl und Anordnung der Zitzen. Bald bestehen sie in paariger Reihe längs der ventralen Bauchfläche bis zur Brustregion, bald nur in der Weichengegend, bald nur an der Brust, bald an Brust und Weichengegend weit auseinander (beim Schwein acht bis zehn, beim Hund acht; bei der Wasserratte zwei in der Brust- und zwei in der Leistengegend durch einen Zwischenraum voneinander getrennt; bei Wiederkäuern und Walfischen vier in der Weichengegend, beim Elefanten und den Sirenen an der Brust).

Auch die Zahl der in den einzelnen Zitzen mündenden Drüsen ist sehr verschieden. So bei der Maus nur eine, beim Schwein zwei bis drei, bei Affen und Menschen 10 bis 15 (s. Gegenbaur, Vergleichende Anatomie). Ueberzählige Milchdrüsen sind beim Menschen nicht selten. Sie bilden den Zustand der Hypermastie und können von der Achselhöhle bis zur Leistengegend vorkommen, bald einseitig, bald paarig, häufig asymmetrisch.

Die Terminalorgane an den Zehen treten bei Säugetieren in verschiedenen Formen auf. Am verbreitetsten ist die Kralle, im Anschluß an niedere Wirbeltiere (Fig. 31). Die dorsale Krallenplatte ist mächtiger als die ventrale, die von jener umfaßt wird. Die Kralle erscheint dabei volarwärts gekrümmt. Die Grundlage der Kralle bildet die knöcherne Endphalange der Zehe, die aber gegen die Hornkralle in den Hintergrund tritt. Als Krallenbett bezeichnet man den Teil der Oberhaut mit den unterliegenden, mächtige Gefäßschlingen enthaltenden Lederhautpapillen, von welchem die Bildung der Hornkralle ausgeht. Diese entsteht durch starke Vermehrung und intensive Verhornung der Epidermiszellen, so daß auf dem Stratum Malpighi die Hornkralle als mächtiges Stratum corneum ausgebildet ist. Das Krallenbett ist in verschiedenem Maße in die Tiefe der Lederhaut eingesenkt und es entsteht ein Krallenwall und ein Krallenfalz, da die benachbarte Haut die Krallen-

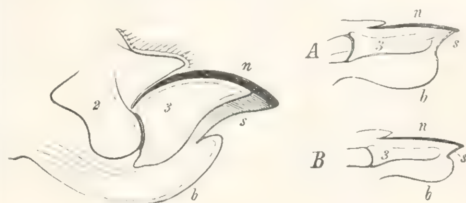


Fig. 31. Fig. 32.

Fig. 31. Längsschnitt durch das Endglied einer Zehe vom Hund (Canis familiaris). n Nagelplatte, s Nagelsohle, b Sohlenballen. 2, 3 2. u. 3. Zehenglied. Nach Gegenbaur.

Fig. 32. Längsschnitt durch die Zehe von Affen. A Cercopithecus, B Macacus. n Nagelplatte, s Nagelsohle, b Sohlenballen. Nach Gegenbaur.

wurzel bedeckt. Wie die Kralle in verschiedener spezieller Form ausgebildet sein kann, so führt sie auf zwei Wegen auch zu besonderen Bildungen, die man als fertige Organe nicht mehr als Krallen bezeichnen kann. Die eine Form ist der Plattnagel, der bei manchen Beuteltieren (Didelphys) schon beginnt und bei Halbaffen, Affen (Fig. 32)

bis zum Menschen weitergebildet ist (Fig. 33,1). Das Wesen der Plattnagelbildung besteht in der Breitenausbildung der dorsalen Krallenplatte und der fortschreitenden Rückbildung des volaren Hornteils der Kralle, der Hornsohle. Letztere besteht zuletzt nur als Rest im Nagelsaum und mit dieser Rückbildung ist unter Vorwölbung der Volarfläche der Endphalange der Finger- und Zehenballen entstanden, die wichtige Tastorgane darstellen. Nach einer anderen Richtung umgebildet führt die Kralle zur Klauen- und Hufb ldung (Fig. 33 2 bis 7). Man hat hier

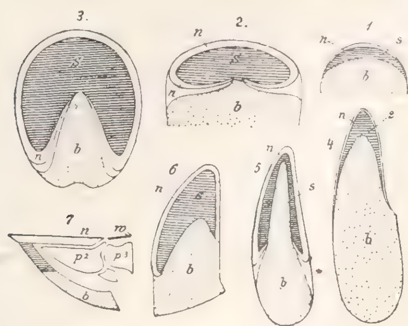


Fig. 33. Verschiedene Nagel- und Hufbildungen der Säugetiere. Fig. 1 bis 6 von der Sohlenfläche betrachtet. 1 Ende eines menschlichen Fingers, 2 Rhinozeros-, 3 Pferdehuf, 4 Klaue und Zehenballen des Lama, 5 des Elenntieres, 6 des Schweins, 7 Medianschnitt eines Pferdehufs. n Hornplatte, s Hornsohle, b Zehenballen, w Wall. Nach Boas. Aus Gegenbaur.

zu unterscheiden die dorsale Hornplatte, das Sohlenhorn und den Zehenballen, der den Hornstrahl bildet. Beim Huf der Perissodactylen (Pferd, Rhinozeros) umfaßt die Hornplatte beiderseits scharf umbiegend die Hornsohle und der Zehenballen ist nicht so stark ausgebildet wie bei Artiodactylen (Rind, Lama, Schwein), wo die Einbiegung der Hornplatte nur angedeutet ist, oder ganz fehlt. Der Zehenballen grenzt hier direkt an das Sohlenhorn (Lit. 7).

Die Haare. Die Betrachtung des Haarkleides der Säugetiere hat vom Einzelhaar auszugehen, dessen Entwickelung und Bau zu untersuchen, dann ist die Anordnung der Haare, der Haarwechsel und endlich die Farbe des Haares zu besprechen. Die Entwickelung des Haares ist nicht an die Bildung einer Lederhautpapille geknüpft, wie eine solche die Anlage der Reptilienschuppe und Vogelfeder darstellt, sondern im Gegensatz hierzu ist die Haaranlage eine rein epidermoidale Bildung, indem sie durch eine scharf begrenzte Epidermisknospe dargestellt wird. Diese senkt sich in die Lederhaut hinein (Fig. 34 C) und am Grunde des Epidermiszapfens bildet sich später eine kleine zwiebelförmige Lederhautpapille, die nur eine Blutgefäßschlinge, niemals sensible Nerven enthält, welch letztere in der Schuppen- und Federpapille außerordentlich reichlich ausgebildet sind. Am Grunde des Epidermiszapfens entsteht über der kleinen Haarpapille das epitheliale Keimlager des Haares (Fig. 34 A). Indem hier die Epidermiszellen sich reichlich durch Teilung vermehren und einem rasch verlaufenden Verhornungsprozesse erliegen, bildet sich aus zahlreichen Hornfaserzellen der Schaft des Haares, der in dem Epidermiszapfen emporwachsend frei hervortritt (Fig. 34A). An dem Haarschaft ist in der Regel eine Mark-, eine Rindenschicht und ein Oberhäutchen zu unterscheiden. Dem Epidermiszapfen, der den Haarkeim enthält, hat sich Bindegewebe der Lederhaut angeschlossen, und bildet mit jenem den Haarfollikel. So kommen wir zum Bau des Haares: Der Haarschaft mit seinen drei Bestandteilen baut sich aus verhornten Epidermiszellen auf. Im Mark sind die Zellen unvollkommen verhornte, zum Teil eingetrocknete rundliche Elemente, während in der Rinde, welche den Hauptbestandteil des Haares bildet, spindelförmige, ganz verhornte Zellen dicht zusammengefügt sind. An der Oberfläche der Rinde sind sehr kleine, nach der Spitze des Haarschaftes zu sich dachziegelförmig deckende Zellen, sie bilden das Oberhäutchen, an welchem oft zwei Schichten unterschieden werden. Um den Haarschaft, soweit er in dem Haarfollikel drinsteckt, ist eine epidermoidale Haarscheide ausgebildet (Fig. 34B), die, ehe der Schaft an die Oberfläche tritt, mit freiem Rande aufhört. Sie besteht aus zwei Zellenlagen, die als Henlesche und Huxleysche Schicht unterschieden werden. Außerhalb dieser Haarscheide, die auch als innere Wurzelscheide bezeichnet wurde, besteht die eigentliche Wurzelscheide (äußere Wurzelscheide), welche, aus mehrschichtigem Epithelgebildet, an der Oberfläche direkt in die Epidermis der Haut übergeht. Um diese epidermoidalen Bestandteile des Haarfollikels oder Haarbalges sind die bindegewebigen Bestandteile desselben in Form der Papille am Grunde des Follikels und als innere und äußere Haarbalgscheide ausgebildet. Die Papille besteht aus sehr zartem, lockerem, faserigem Bindegewebe, in welchem sich eine ernährende Blutkapillarschlinge befindet. Die innere Haarbalgscheide besteht aus derben, den Haarbalg zirkulär umziehenden Fibrillenbündeln. Die äußere Haarbalgscheide besteht aus längsverlaufenden Fibrillenbündeln. Die Haarbalgscheiden werden durchsetzt von sensiblen Nervenfasern, welche in die Wurzelscheide des Haares eintreten, ohne indessen bis in den Haarschaft vorzudringen. Zu den Haarbalgscheiden treten auch Bündel glatter

Muskelzellen, die von der Lederhaut neben dem Haarbalg ausgehend herab zur Haarbalgscheide treten, um in ihr nahe dem unteren Ende des Haarbalges zu inserieren. Diese Muskeln, Arrectores pilorum bezeichnet, heben die Haarfollikel empor, veranlassen die Bildung der Gänsehaut (Cutis anserina) und das Sträuben der Haare. Mit den Haarbälgen stehen bei den meisten Säugetieren die Talgdrüsen in Verbindung. Sie fehlen in wenigen Fällen ganz, oder sind wie bei Manis nur spärlich, etwa eine an jedem Haarbalge ausgebildet. In der Regel stehen sie zu mehreren rosettenförmig um den Haarbalg herum. Es sind Bildungen der epithelialen Haarwurzelscheide (äußeren Wurzelscheide); sie münden dicht unter der Austrittsstelle des Haares in den Haarbalg aus, an der Stelle, wo die Haarscheide (innere Wurzelscheide) mit freiem Rande aufhört, so daß ihr Sekret gerade den Anfang des freien Haarschaftes erreicht. Ihr feinerer Bau ward oben schon erörtert.

Obgleich die spezielle Ausbildung der Haare bei den verschiedenen Säugetieren sehr mannigfaltig sein kann, ist doch der Grundplan des Organs immer der geschilderte. Bald ist die Rinde (Mensch, Carnivoren), bald das Mark (Nagetiere) der voluminöseste Teil des Schaftes. Bald ist der Schaft drehrund (Haupthaar des Menschen, Carnivoren, Nagetiere), bald oval oder unregelmäßig (gekräuselte Haare des Menschen, Schaf), bald ist der Schaft platt, lanzettförmig (Ornithorhynchus), bald ist er zu einem mächtigen Stachel (Igel, Stachelschwein) entwickelt. Bei manchen Formen (Faultieren) ist das Oberhäutchen so stark ausgebildet, daß seine Hornschüppchen wie ein Pelz den Haarschaft umhüllen. Dadurch erhalten die Haare das Aussehen von ganz trockenem Heu. Hinsichtlich der Anordnung der Haare ist zu sagen, daß sie nur in seltenen Fällen einzeln stehend das Haarkleid bilden. In den meisten Fällen zeigen sie eine Gruppenstellung. Am häufigsten stehen drei Haare nebeneinander, wobei das mittelste etwas stärker als die beiden seitlichen ist. Auch fünf und mehr Haare werden in linearer Gruppe gefunden. Ferner können zwei bis fünf oder mehr Haare nicht linear, sondern in einem kleinen kreisrunden Feld zusammenstehen, wobei auch Haupt- und Nebenhaare unterscheidbar sind (Lit. 17).

Die Haare sind keine Dauerorgane, sondern sie unterliegen einem alljährlichen Wechsel. Dabei wird der Ausfall eines Haares durch den Schwund der Haarpapille eingeleitet. Damit sistiert die Ernährung des Haarschaftes und er wird nach einiger Zeit abgestoßen, nachdem sich die Anlage eines neuen Ersatzhaares gebildet hat. Diese entsteht als Epithelsproß vom Ende des Haarbalges aus, das junge Haar bildet sich aber eine neue Papille. Ueber dieser neuen Papille entwickelt sich das neue Haar genau wie das alte, das letztere, noch einige Zeit bestehend (als Beethaar nach Unna), wird durch das nachfolgende Haar ausgestoßen (Lit. 24).

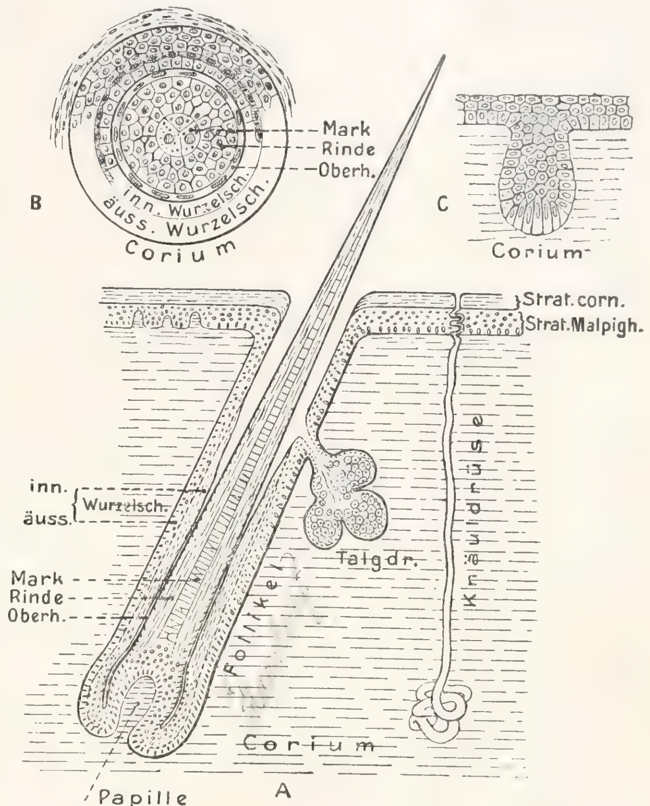


Fig. 34. Schemata zum Bau und der Entwickelung eines Haares. A Haarlängsschnitt im Follikel, B Querschnitt des Haares im Follikel, C erste Haaranlage mit knospenförmiger Gruppierung der tiefsten Epidermiszellen. Mit Benutzung von Maurer. Aus Bütschli.

Die Farbe der Haare ist durch Pigment-

körnchen veranlaßt, die sich in den verhornenden Epithelzellen des Haarschaftes ausbilden, und zwar treten solche sowohl in den Zellen des Marks wie der Rinde auf. Die Epithelzellen des ganzen Keimlagers des Haares über der Haarpapille sind meist dicht mit Pigmentkörnchen erfüllt. Sommer- und Winterpelz haben bei vielen Säugetieren verschiedene Färbung. Siehe darüber bei Schwalbe (Lit. 22). Das Ergrauen der Haare im Alter und das Weißwerden ist veranlaßt durch Lufteintritt zwischen die Hornfasern des Haarschaftes. Eine besondere Ausbildung zeigen die Tasthaare, die bei den meisten Säugetieren an der Oberlippe als Schnurrhaare (Katze), aber auch in der Gegend des Jochbeins, des Kinns, oberhalb der Augen, sowie an den Extremitäten vieler Säugetiere vorkommen und meist eine Anordnung in Linien oder Gruppen zeigen. Hier sind vor allem die Blutgefäße der Haarbalgscheiden mächtig entwickelt und bilden sinuöse Räume, daher diese Haare auch als Sinushaare bezeichnet werden. Durch die mächtige Balgscheide mit ihrem Venensinus treten starke sensible Nerven zu dem Epithel der Haarwurzelscheide. Der Haarschaft dieser Sinushaare ist immer sehr mächtig ausgebildet, ohne indessen sonst vom Bau des Schaftes anderer Haare abzuweichen (Lit. 16. Hier auch Literaturangaben).

Bei der ersten Anlage des Haarkleides treten deutlich bei vielen Säugetieren Längsreihen auf, sowohl an der Rücken- wie an der Bauchfläche des Rumpfes. Die Anlagen jener Tasthaare treten sehr früh beim Embryo auf. Beim Menschen, wo das Haarkleid am Körper sehr geschwunden ist und nur an einigen Stellen stärker ausgebildet wird, tritt in einem embryonalen Haarkleid als Wollhaar (Lanugo) noch atavistisch vorübergehend ein totales Haarkleid auf. Es besteht vom siebenten bis neunten Monate des intrauterinen Lebens, fällt aber normalerweise in der letzten Woche vor der Geburt aus. Als abnormer Befund kommt bekanntlich auch beim erwachsenen Menschen ein über den ganzen Körper verbreitetes Haarkleid vor (Haarmenschen). Man hat dies als einen atavistischen Rückschlag beurteilt. Der Haarschwund des Menschen ist übrigens schon bei Affen, besonders bei Anthropoiden, vorbereitet.

Die Farbe des Pelzes ist bei vielen Säugetieren eine gleichförmige, doch sind Zeichnungen durch verschieden gefärbte Haare ebenfalls sehr verbreitet. Die primitive Färbung scheint eine quergestreifte (Zebra) zu sein. Bei manchen Formen tritt eine solche bei Jungtieren (Wildschwein, Hirsch und Reh) noch auf, um später zu schwinden, oder einer gleichmäßigen Färbung Platz zu machen. Ferner kommem Längsstreifungen und rundliche Flecken dunklerer Behaarung (Pferd) vor. Bei den katzenartigen Raubtieren bestehen alle diese Färbungen unter den verschiedenen Arten.

Während man vielfach die Haare der Säugetiere stammesgeschichtlich von den Schuppen der Reptilien abzuleiten pflegt, unter Außerachtlassung ihres so eigenartigen Verhaltens, sowohl der ersten Anlage wie auch des feineren Baues des Haarfollikels, wurde von Maurer unter Berücksichtigung dieser Besonderheiten das Haar von den Hautsinnesorganen im Wasser lebender Wirbeltiere, besonders der urodelen Amphibien, abgeleitet, wodurch gerade die Besonderheiten ohne Schwierigkeit ihre Erklärung finden. Das Haar wird dadurch ganz von der Feder der Vögel getrennt, welch letztere von der Reptilienschuppe abzuleiten bleibt (Lit. 15 und 16).

Am Kopfe mancher Säugetiere (Huftiere) kommen als Horn- und Geweihbildungen besondere Integumentalorgane zur Ausbildung, die kurz zu betrachten sind:

Bei Rhinoceronten sind in der Nasenregion mächtige Hornzapfen ausgebildet. Ihnen liegen große Lederhautpapillen zugrunde, welche durch starke Blutgefäßausbildung die darüberliegende Epidermis zu starker Vermehrung und Verhornung instand setzen. So entstehen die aus Hornfasern bestehenden Horngebilde, die einfach oder zwei hintereinander zur Ausbildung kommen. Am mächtigsten bestanden solche bei Elasmotherium. An der Stelle des Hornes bildet auch der knöcherne Schädel einen zapfenartigen Fortsatz.

Während hier die Beteiligung des knöchernen Skelettes gering ist, wird sie mächtiger bei den in der Stirnregion der Wiederkäuer bestehenden Hornbildungen. Diese gehen aber aus von der Epidermis. Die Lederhaut verbindet sich an der Stelle der Hornbildung innig mit dem Periost des Schädeldaches. Die Epidermis verdickt sich und bildet einen Hornzapfen. Von diesem Zustande aus bilden sich nach einer Seite die Hörner der Rinder, Schafe, Ziegen und Antilopen, nach der anderen Seite die Geweihe der Hirsche. Bei ersterer Form entsteht ein knöcherner Stirnzapfen, dessen überkleidendes Integument eine starke epidermoidale Hornschicht ausbildet. Diese erhält an ihrer Basis fortdauernd Zuwachs (Gegenbaur). Bei den Geweihbildungen der Hirsche entsteht ein knöcherner Stirnzapfen, der zuerst von behaartem Integument überzogen ist, dieses wird aber später durch Fegen abgescheuert. Das fertige Geweih enthält also keine Integumentbestandteile mehr. Nach dem Abwurf aber, der periodisch erfolgt, überkleidet sich der „Rosenstock" zuerst mit Integument und unter diesem kommt das neue Geweih zur Ausbildung. Der Geweihwechsel ist auch nicht unvermittelt, sondern findet seinen Vorläufer im periodischen Hornwechsel einiger Antilopen (Antilocapra). Auch die Gabelung und reichliche Verzweigung des Geweihes ist vorbereitet durch beginnende Gabelung des Hornes von Antilocapra quadricornis. Bleibend ist die Beteiligung des Integumentes an

der Geweihbildung bei der Giraffe erhalten, wo das kurze Geweih stets von behaartem Integument überzogen ist, das nicht eintrocknet und nicht durch Fegen entfernt wird.

Hautskelettbildungen kommen bei Säugetieren nur in einer kleinen Gruppe der Edentaten vor. Die bekanntesten Beispiele sind das Schuppentier (Manis) und das Gürteltier (Dasypus). Hier finden sich Knochenplatten in dem Bindegewebe der Lederhaut in regelmäßiger Anordnung in Form von Schuppen, die in Reihen stehend selbständig nebeneinander liegen, oder fester zusammengefügt einen aus Ringen bestehenden Panzer bilden. Sie bestehen aus echtem Knochengewebe. Ob sie stammesgeschichtlich mit Schuppen niederer Wirbeltiere in Beziehung stehen, ist sehr zweifelhaft. Berechtigter erscheint die Auffassung, daß wir es hier mit späten, bei Säugetieren erst entstandenen, besonderen Gebilden zu tun haben. Das Haarkleid wird durch diese Gebilde beeinflußt, aber nicht zerstört, insofern die Haare bei diesen Tieren zwischen den Schuppen ihren Platz finden und in ihrem Bau nicht von den Haaren anderer Säugetiere abweichen.

Tastorgane (Lit. 16 und 19). Hautsinnesorgane sind bei Säugetieren ebensowenig ausgebildet, wie bei Sauropsiden. Wohl aber bestehen Tastkörperchen in der Lederhaut an bestimmten Körperstellen bei allen Säugetieren. Diese Stellen sind die Sohlenflächen der Füße und Zehen, die zu Tastballen ausgebildet sind. Ferner bestehen sie bei Ornithorhynchus in der Gegend des Schnabels, sowie an der Glans penis. Sie gleichen im wesentlichen den schon bei Sauropsiden bestehenden Gebilden. Man findet sie entweder in den Papillen der Lederhaut eingelagert als Meißnersche Körperchen, oder tiefer, in dem Stratum subcutaneum als Vater-Pacinische Körperchen. Sie liegen zerstreut in den Tastballen, wo die Haut in Form feiner Leistchen erhoben ist, die in charakteristischen Linien, an den Fingerbeeren mit Wirbelbildung konzentrisch angeordnet sind.

Die Meißnerschen Körperchen liegen in den kleinen Lederhautpapillen (Papillae tactus) direkt unter der Epidermis und sind von ei- oder wurstförmiger Gestalt. Sie bestehen aus platten Zellen, die geldrollenartig aneinandergeschlossen sind. Zu diesem, von einer zarten Kapsel umgebenen Gebilde treten eine oder mehrere markhaltige, sensible Nervenfasern, deren Achsenzylinder zwischen jenen platten Zellen sich endbäumchenartig aufzweigt. Ihr Bau wiederholt in komplizierterer Form die Struktur der Grandryschen Körperchen im Entenschnabel. Am kompliziertesten sind diese Gebilde in den Papillen der Haut der Glans penis, indem sie dort mehrfach geteilt sein können.

Die Vater-Pacinischen Körperchen, in dem Stratum subcutaneum gelegen, sind größere, glashelle, eiförmige Gebilde, die 1 mm Länge besitzen können. In ihnen findet eine markhaltige Nervenfaser ihr Ende. Ihr Achsenzylinder liegt in der Längsachse des Gebildes und endigt einfach knopfförmig, oder nach geringer Verzweigung. Ihn umgibt eine feingranulierte Masse, die mit dem Achsenzylinder den Innenkolben des Organs bildet. Darum folgt eine große Zahl konzentrisch umeinander gelagerter strukturloser Lamellen, deren Innenfläche viele Kerne angeschlossen sind. Zwischen den Lamellen findet sich helle Flüssigkeit. An der Antrittsstelle der Nervenfaser stehen diese Lamellen mit deren Neurilemm in Verbindung. Außer dieser Hauptnervenfaser tritt noch ein anderer Nerv zu dem Gebilde, der zwischen den Lamellen und dem Innenkolben ein feines, den letzteren umspinnendes Fibrillenendnetz bildet.

Literatur. 1. **J. E. V. Boas,** *Lehrbuch der Zoologie. Jena 1890.* — 2. **Bresslau,** *Beiträge zur Entwickelungsgeschichte der Mammarorgane bei den Beuteltieren. Zeitschr. f. Morphol. und Anthropol., Bd.* IV, *1902.* — 3. **Derselbe,** *Die Entwickelung des Mammarapparates der Monotremen, Marsupialier und einiger Placentalier. Jenaer Denkschriften VII (Semon, Zool. Forschungsreisen IV, 1912).* — 4. **O Bütschli,** *Vorlesungen über vergleichende Anatomie. Leipzig 1910. I. Lieferung.* — 5. **H. R. Davies,** *Die Entwickelung der Feder und ihre Beziehung zu anderen Integumentgebilden. Morphol. Jahrb., Bd.* XV. — 6. **v. Eggeling,** *Ueber die Stellung der Milchdrüsen zu den übrigen Hautdrüsen, und spätere Arbeiten an gleicher Stelle: Jenaische Druckschriften Bd.* VII, *1899—1905.* — 7. **C. Gegenbaur,** *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Leipzig 1898, Bd.* I, *S. 74 bis 178.* — 8. **B. Hatschek,** *Lehrbuch der Zoologie. Jena 1888.* — 9. **Leydig,** *Ueber die Molche der württembergischen Fauna. Arch. f. Naturgeschichte, Bd.* 33, *1867.* — 10. **Derselbe,** *Ueber die äußeren Bedeckungen der Reptilien und Amphibien (Arch. f. mikr. Anat., Bd.* 9). — 11. **Derselbe,** *Ueber die allgemeinen Bedeckungen der Amphibien. Ibid., Bd.* 12. — 12. **Derselbe,** *Ueber die äußeren Bedeckungen der Säugetiere (Müllers Archiv 1859).* — 13. **Derselbe,** *Das Integument brünstiger Fische und Amphibien (Biol. Centralbl. 1892).* — 14. **Derselbe,** *Integument und Hautsinnesorgane der Knochenfische (Zoolog. Jahrbücher, Bd. 8, 1894). Andere Arbeiten Leydigs s. bei Maurer Nr.* 16 *dieses Verzeichnisses.* — 15. **F. Maurer,** *Hautsinnesorgane, Feder- und Haaranlagen usw. Morphol. Jahrb., Bd.* XVIII. — 16. **Derselbe,** *Die Epidermis und ihre Abkömmlinge. Leipzig 1895.* — 17. **de Meijere,** *Over de Haren der Zogdieren. Leiden 1893.* — 18. **Derselbe,** *Ueber die Haare der Säugetiere, besonders über ihre Anordnung. Morphol. Jahrb., Bd.* 21. — 19. **F. Merkel,** *Ueber die Endigungen der sensiblen Nerven in*

der Haut der Wirbeltiere. Rostock 1880. — 20. **K. C. Schneider,** *Lehrbuch der vergleichenden Histologie der Tiere. Jena 1902.* — 21. **Max Schultze,** *Ueber die kolbenförmigen Gebilde in der Haut von Petromyzon (Arch. f. Anat., Physiol. und wissensch. Medizin 1861).* — 22. **G. Schwalbe,** *Ueber den Farbenwechsel winterweißer Tiere usw. (Schwalbe, Morphol. Arbeiten, Bd.* II, *1893).* — 23. **Ph. Stöhr,** *Lehrbuch der Histologie, bearbeitet von Oskar Schultze (15. Aufl. 1912).* — 24. **P. Unna,** *Beiträge zur Histologie und Entwickelungsgeschichte der menschlichen Oberhaut und ihrer Anhangsgebilde. Arch. f. mikr. Anat., Bd.* XII, *1876.* — 25. **R. Wiedersheim,** *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Jena 1909.*

F. Maurer.

Hautsekrete.

1. Anatomie der Haut: a) Talgdrüsen. b) Schweißdrüsen. 2. Der Hauttalg: a) Chemie des Hauttalges. b) Menge des abgesonderten Hauttalges. c) Funktion des Hauttalges. d) Dem Hauttalg nahestehende Sekrete. α) Vernix caseosa. β) Ohrenschmalz (Cerumen). γ) Sekret der Meibomschen Drüsen. δ) Smegma praeputii. ε) Sekret der Bürzeldrüsen bei den Vögeln. 3. Der Schweiß: a) Chemie des Schweißes. b) Menge des Schweißes. c) Sekretion des Schweißes. d) Bedeutung der Schweißsekretion. 4. Die Tränenflüssigkeit. 5. Die Milch.

Außer durch die Lungen, den Harn und den Kot gibt der tierische Organismus auch durch die Haut eine Reihe von Stoffen ab, die man allgemein nicht als Exkretstoffe auffassen kann wie die im Harn und Kot ausgeschiedenen, sondern die zum Teile noch für den Körper wichtige Funktionen auszuüben haben, z. B. der Hauttalg zum Schutz der äußeren Hautoberfläche, der Schweiß als Mittel für die Wärmeregulation, die Milch als Nahrungsmittel für den Säugling.

1. Anatomie der Haut. Wir unterscheiden an der äußeren Haut zwei Hauptschichten, die Epidermis oder Oberhaut, deren obere Schicht Hornschicht und die darunter liegende Malpighische Schicht heißt und das Corium, das ebenfalls aus zwei Schichten besteht, einer oberflächlichen bindegewebigen und einer darunter liegenden maschigen, in welchem hauptsächlich das subkutane Fett abgelagert wird.

Für die eigentliche Sekretbildung der Haut kommen nun hauptsächlich zwei Arten von Drüsen in Betracht, die Talgdrüsen und die Schweißdrüsen. Zu den Drüsen der Haut sind aber auch die Tränendrüsen und die Milchdrüsen zu rechnen.

1a) Talgdrüsen. Die Talgdrüsen sind alveoläre Drüsen, verästelt oder unverästelt. Die beerenförmig oder flaschenförmig geformten Drüsenalveolen liegen meist rings um einen einzelnen Haarfollikel oder um eine Gruppe von solchen. Der gemeinsame Ausführungsgang mehrerer Alveoli mündet in den Haarbalgtrichter ein. Das Drüsenepithel besteht aus rundlichen oder polyedrischen

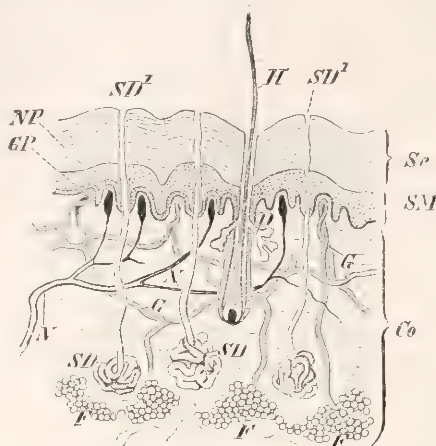


Fig. 1. Schnitt durch die Haut des Menschen. Aus Wiedersheim. Sc = Stratum corneum; SM = Stratum Malpighii; Co = Corium; F = subkutanes Fett; NP = Nervenpapille; GP = Gefäßpapillen; N und G = Nerven und Gefäße des Corium; SD = Schweißdürsen; SD¹ Ausführungsgänge derselben; H = Haar mit Talgdrüse. Aus Luciani.

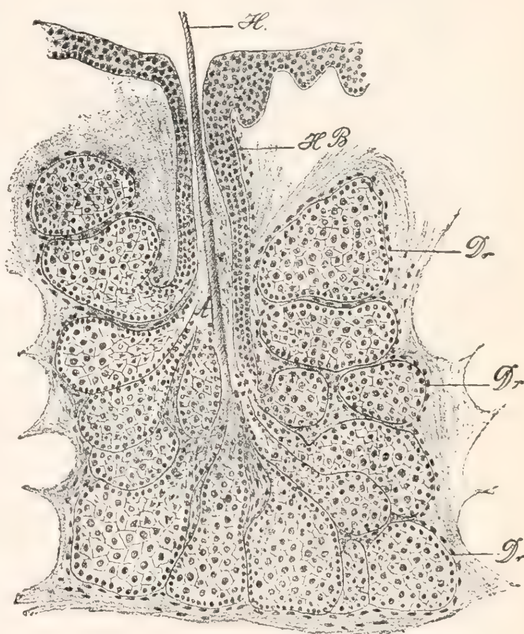


Fig. 2. Talgdrüse aus der Tränengrube des Schafes. Vergrößerung ca. 50. H = Haar, Dr = Drüsenlappen. HB = Haarbalg. Nach Ellenberger und Scheunert.

Zellen, die vielfach so angeordnet sind, daß zwischen ihnen ein Raum bleibt, in dem sich das Sekret befindet. Die Talgdrüsen sind von einem dichten Kapillarnetz umsponnen. Besondere Drüsennerven sind bis jetzt nicht gefunden. Die Talgdrüsen sind im allgemeinen überall da, wo Haare sich vorfinden. Sie fehlen infolgedessen, ebenso wie die Haare an den Handtellern und Fußsohlen. Es kommen aber sowohl beim Menschen wie bei den Tieren Talgdrüsen vor, die nicht in Beziehung zu den Haaren stehen, z. B. am Lippenrand, an den kleinen Schamlippen, an der Vorhaut usw. Ihrer Funktion nach gehören zu den Talgdrüsen auch die Meibomschen Drüsen, die Bürzeldrüse der Vögel und die Ohrenschmalzdrüsen.

1b) Schweißdrüsen. Die Schweißdrüsen oder Knäueldrüsen sind lange unverästelte Drüsenschläuche, die an ihrem unteren Ende zu einem rundlichen Knäuel zusammengeballt sind. Bei einzelnen Tieren, z. B. dem Rind, bestehen dieselben auch aus einem einfachen Drüsenschlauch. An der Mündungsstelle der haarlosen Hautoberfläche findet sich zuweilen eine kleine Delle. An der behaarten Haut münden die Ausführungsgänge der Schweißdrüsen in den Haarbalgtrichter dicht unter der Hautoberfläche. Der Drüsenschlauch besteht aus einer bindegewebigen Membran und dem Drüsenepithel. Je nach der Lage und dem Sekretionszustand der Drüse sind die Epithelzellen verschieden gestaltet. Man findet sowohl zylindrische wie kubische wie flache Epithelzellen.

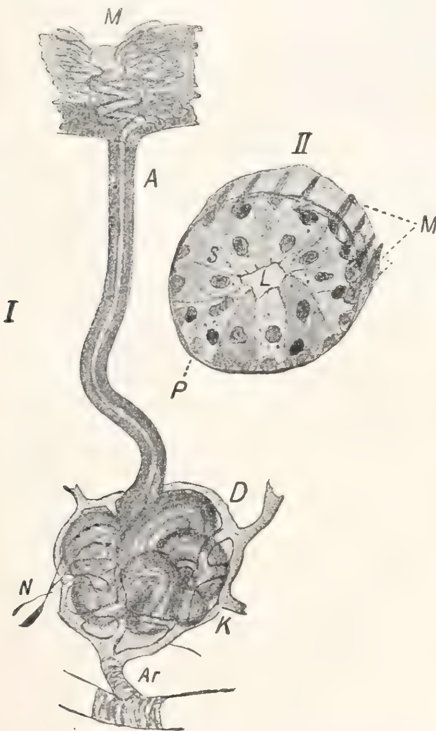


Fig. 3. I. Schweißdrüse. Halbschematisch. A = Schweißgang; D = Sezernierender Teil der Drüse. M = Mündung des Schweißganges auf der Epidermis. Ar = Arteriolen; K = Kapillaren; N = Nerven. II. Querschnitt des sezernierenden Drüsenschlauches. P = Membrana propria. M = glatte Muskelfasern; S = Drüsenzellen; L = Lumen. Nach Ellenberger und Scheunert.

Die Schweißdrüsen finden sich über den ganzen Körper verbreitet. Am dichtesten stehen sie in der Haut der Stirn, des Nasenrückens, der Wange, der Hohlhand und der Fußsohle. An der Ferse sind 438 auf 1 qcm, auf dem Handteller 1111 auf 1 qcm, am Fußrücken 641 gefunden. Die Gesamtzahl der Schweißdrüsen soll nach Krause $2\frac{1}{2}$ Millionen betragen; dies würde einer sekretorischen Fläche von 1080 qm gleichkommen. Einen anschaulichen Begriff von der kolossalen Dichte der Schweißdrüsen gibt eine von Aubert angewandte Methode. Legt man auf die anscheinend trockene und vorher gut gereinigte Hautstelle ein Stückchen Fließpapier, zieht dieses mehrmals durch eine Silbernitratlösung, setzt es dann dem Sonnenlicht aus, so markieren sich auf dem sich schwärzenden Papier alle Oeffnungen der Schweißgänge als weiße Punkte, wegen des durch die Anwesenheit von Kochsalz im Schweiß gebildeten Chlorsilbers. Durch diesen

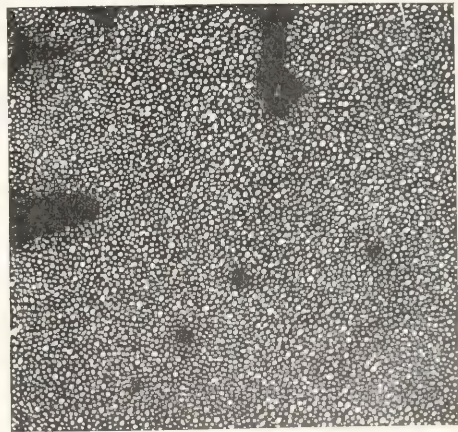


Fig. 4. Schweißabdrücke vom Handrücken. Nach Luciani.

Versuch läßt sich auch beweisen, daß, wenn auch keine sichtbare Schweißansammlung auf der Haut zu sehen ist, die Schweißdrüsen doch fortwährend secernieren und daß an diesen Stellen fortwährend eine Verdunstung des Schweißes stattfinden muß (Perspiratio

insensibilis). Davon zu unterscheiden ist die Perspiratio sensibilis.

2. Der Hauttalg. 2a) Chemie des Hauttalges. Das Sekret der Talgdrüsen, der Hauttalg, ist frisch abgesondert eine ölige, halbflüssige Masse, die auf der Haut aber rasch eine talgartige Beschaffenheit annimmt. Man kann den Hauttalg gewinnen, indem man die betreffenden Körperstellen mit in Petroläther getauchten Wattebäuschen abreibt und daraus das Sekret nach Verdunstung des Aethers erhält oder indem man Fließpapierstreifen auf der Haut liegen läßt und dieselben mit Petroläther extrahiert. Man erhält auf diese Weise nicht das reine Sekret der Talgdrüsen, sondern ein Gemenge der Hautsekrete, da nach der Ansicht Unnas nicht nur die Talgdrüsen, sondern auch die Schweißdrüsen an der Bildung des Hautfettes beteiligt sind. Bei mikroskopischer Betrachtung findet man im Hauttalge, den man möglichst rein durch Ausquetschen der Talgdrüsen an der Nase (Comedonen) erhalten kann, veränderte Drüsenzellen, Fetttröpfchen, fettig degenerierte Zellen, Cholesterinkristalle usw.

Nach Unna und Golodetz (Biochemische Zeitschrift Bd. 20, S. 469, 1909) muß man zwischen dem Knäuelfett und dem eigentlichen Hauttalg unterscheiden. Der Talg hat einen höheren Schmelzpunkt und eine hellere Farbe, das Knäuelfett einen niedrigeren Schmelzpunkt, eine dunkle bräunliche Farbe und einen eigenartigen Geruch. Alle Fette der Haut sind frei von Isocholesterin, wodurch sie sich von dem Wollfett (Lanolin) unterscheiden. In mehr oder minder großen Mengen enthalten sie Cholesterinester und Cholesterin und Oxycholesterin. Als Hauptbestandteile sind 60 bis 80% Neutralfette, darunter 20 bis 30% unverseifbare Bestandteile und ca. 50% Fettsäuren zu nennen.

2b) Menge des abgesonderten Hauttalges. Die Menge des abgesonderten Hauttalges ist von dem Alter abhängig. Bei Kindern ist die Absonderung sehr gering; sie steigt bis zur Pubertät und fällt dann im Alter wieder ab. Es sollen aber auch große individuelle Unterschiede vorkommen. Nach Leubuscher und Linser sondern die einzelnen Stellen der Haut verschiedene Mengen ab, am meisten sondert nach Arnohan der Nasenrücken ab. Die Gesamtoberhaut liefert nach Leubuscher im Mittel 100 g, bei einzelnen Individuen bis zu 300 g Sekret. Linser fand viel geringere Werte.

2c) Funktion des Hauttalges. Der Hauttalg hat die Aufgabe, die Haut geschmeidig und glatt zu machen und verhindert das Benetzen der Haut mit Wasser, da er ein sehr hohes Wasserbindungsvermögen hat. Er verhindert auch die übermäßige Verdunstung des Wassers. Bei mangelndem Sekret oder bei künstlicher Entfernung wird die Haut trocken, sie bekommt Risse und bricht an einzelnen Stellen, so daß Mikroorganismen, die normalerweise durch den wachsartigen Ueberzug der Haut am Eindringen verhindert werden, leicht eindringen können.

2d) Dem Hauttalg nahestehende Sekrete. *α*) Vernix caseosa. Unter Vernix caseosa versteht man ein schmieriges Gemisch von Hauttalg und abgestoßenen Epidermiszellen, welches die Oberfläche des Fötus überzieht, einerseits die Durchtränkung desselben mit Fruchtwasser hindert und infolge seiner Glätte den Durchtritt des Fötus durch die Geburtswege erleichtert. Eine neuere Analyse liegt von Unna und Golodetz (Biochem. Zeitschr. Bd. 20 S. 496 1900) vor. Sie strichen das Fett mittels Glasspatels von der Haut des Neugeborenen und brachten es in Alkohol. Die Masse wurde filtriert, getrocknet und mit Aether extrahiert. Der Rückstand war eine weiße Masse von einem Schmelzpunkt von 38 bis 39°. Er enthielt 92,6% Neutralfett, 36% Unverseifbares, 60% Fettsäuren; Cholesteringehalt vor Verseifung 7,82%, nach Verseifung 16,2%. Oxy- und Isocholesterin fehlen.

β) Ohrenschmalz (Cerumen). Ohrenschmalz ist das Sekret von Schweiß- und Talgdrüsen, die sich im äußeren Gehörgang befinden (Ceruminaldrüsen). Das Sekret ist von bräunlicher Farbe und konsistent. Es enthält einen roten, in Alkohol löslichen, bitter schmeckenden Farbstoff, der nach der Ansicht von Benda von besonderen Drüsen abgesondert wird. Eine Analyse des Ohrenschmalzes, welches durch Ausspritzen des Gehörgangs durch Sodalösung gewonnen wurde, ergab nach Unna und Golodetz folgende Zusammensetzung: Schmelzpunkt 39°, Neutralfett 94,2%, Unverseifbares 20,43%, wasserunlösliche Fettsäuren 53,65%, Cholesteringehalt vor Verseifung 2,9%, nach Verseifung 3,5%. Kein Oxy- und Isocholesterin.

γ) Sekret der Meibomschen Drüsen. Das Sekret der Meibomschen Drüsen an den Augenlidern hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der Hauttalg.

δ) Smegma praeputii. Das Smegma praeputii wird von den Knäueldrüsen der Vorhaut und der Glans penis produziert. Es enthält Fett, Cholesterin und auch Ammoniakseifen, die wahrscheinlich von zersetztem Harn herrühren. Von einem Manne erhielt Linser in 8 Monaten 0,6 g Aetherextrakt des Sekrets. Schmelzpunkt 37° C. Bei Tieren, z. B. dem Biber, sammelt sich das Präputialsekret in größerer Menge an (Bibergeil). Es enthält einen Stoff, der den charakteristi-

schen Geruch dieses Sekrets bewirkt (Kastorin), dessen Zusammensetzung aber nicht näher bekannt ist.

ε) Sekret der Bürzeldrüse bei den Vögeln. Die Bürzeldrüsen, die zu beiden Seiten der Mittellinie über den untern Schwanzwirbeln liegen, sind besonders bei Wasservögeln stark entwickelt, wo sie, wie Versuche von Joseph beweisen, dazu dienen, die Federn gegen Nässe zu schützen und das Zurückhalten des Wassers von den Federn zu verhindern. Das Sekret ist von de Jonge und von Röhmann und Plato genauer untersucht. Der Hauptbestandteil ist nach den Untersuchungen von Röhmann und Plato Oktadezylalkohol, welcher fast 40 bis 45% des Aetherextrakts ausmacht. De Jonge hielt ihn für Cetylalkohol. Außerdem Ester von Oelsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure. Durch Fütterung mit verschiedenen Fetten (z. B. Sesamöl) konnte man direkt den Uebergang von Nahrungsfett in das Sekret der Bürzeldrüse nachweisen.

3. Der Schweiß. Die Schweißsekretion ist nicht bei allen Säugetieren verbreitet. Am ganzen Körper schwitzen wie der Mensch Pferde und Schafe, Hunde, Katzen und Igel, Affen schwitzen nur an den Fußballen. Rind und Schwein schwitzen nur an der Schnauze. Bei Ziegen, Kaninchen, Ratten, Mäusen hat man niemals Schweißsekretion beobachtet.

Solange die Schweißmenge gering ist, verdunstet derselbe an der Oberfläche der Haut (Perspiratio insensibilis), erst wenn die Menge groß oder der Schweiß am Verdunsten verhindert ist, sammelt sich der Schweiß in Perlen auf der Haut.

3a) Chemie des Schweißes. Um größere Mengen Schweiß zur Untersuchung zu gewinnen, stellt man die Versuchsperson in einem Schwitzbade in eine Wanne und sammelt den Schweiß, oder man läßt den Schweiß in Flanell aufsaugen und kocht denselben aus (Argutinsky). Eine solche intensive Schweißsekretion kann man entweder durch Schwitzbäder (Heißluft-, Dampf-, elektrische Lichtbäder), oder durch starke Muskelanstrengung oder durch chemische Mittel (Pilokarpin) erreichen. Der auf diese Weise erhaltene Schweiß ist aber nie rein, sondern mit Epidermisschuppen und Sekret der Talgdrüsen verunreinigt. Die Angaben über die Konzentration des Schweißes sind verschieden je nach der Art der Gewinnung.

Rein gewonnen und filtriert ist der Schweiß eine klare, ungefärbte, salzig schmeckende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1001 bis 1010. Die Reaktion des Schweißes ist nach den meisten Angaben sauer. Mit Zunahme der Schweißsekretion nimmt aber die Acidität ab und die Reaktion kann dann neutral oder alkalisch werden (Heuss). Andere Forscher finden die Reaktion des Schweißes alkalisch. Von Tieren ist der Schweiß der Katzenpfote alkalisch, der Pferdeschweiß, ebenso der anderer Pflanzenfresser stark alkalisch (Smith, Pugliese). Die Gefrierpunktserniedrigung hängt von der Konzentration und im wesentlichen vom Kochsalzgehalt ab. Als mittlere Zahl wird von Ardin-Delteil $\Delta = -0{,}237^0$ angegeben. Aehnliche Werte fand auch Bogdan, während Brieger und Diesselhorst und Tarugi und Tomasinelli viel höhere Werte bis zu $-0{,}608^0$ und $-0{,}52^0$ fanden, die vielleicht auf eine Wasserverdunstung während der Gewinnung des Schweißes zurückzuführen sind. Die Gesamtmenge der festen Bestandteile schwankt zwischen 4,4 und 22,6 Teilen in 1000 Teilen Schweiß. Dieselben bestehen aus anorganischen und organischen Bestandteilen. Normalerweise sind unter den anorganischen hauptsächlich Chlornatrium und geringe Mengen von Chlorkalium, daneben in Spuren phosphorsaure und schwefelsaure Alkalien, phosphorsaure alkalische Erden und Eisenoxyd vorhanden. Von organischen Bestandteilen enthält der Schweiß Neutralfette, Cholesterin, flüchtige Fettsäuren, Spuren von Eiweiß, besonders in reichlicher Menge im Pferdeschweiß, wo dasselbe die Schaumbildung des Schweißes bei starker Muskelarbeit der Pferde veranlaßt, ferner Kreatinin, Harnsäure, aromatische Oxysäuren, Aetherschwefelsäuren (Phenol-Skatoxyl und Indoxyl), Serin (Embden und Tachau Biochem. Zeitschrift Bd. 28 S. 230 1910) und besonders in größerer Menge Ammoniak und Harnstoff. Die letztere Tatsache ist von den verschiedensten Forschern (Favre, Funke, Harnack, Argutinsky, Cramer, Eijkman, Camerer, Zuntz und seinen Schülern) sichergestellt. Die Menge des mit dem Schweiß ausgeschiedenen Stickstoffs kann besonders bei starker Muskelarbeit und starker Schweißsekretion so groß sein, daß Zuntz „alle Stoffwechselversuche im Sommer und bei körperlicher Arbeit geradezu als wertlos bezeichnet, wenn sie nicht diesem Faktor Rechnung tragen“.

Cramer fand bis zu 12% der Gesamtstickstoffausscheidung in 24 Stunden im Schweiß; Zuntz und seine Schüler bis zu 13%. Im Gegensatz dazu steht die Angabe von Pugliese (Biochemische Zeitschrift Bd. 39 S. 150 1912), der den Schweiß von Pferden, der durch Wärme und intensive Muskelarbeit hervorgerufen wurde, untersuchte und in beiden Fällen fast dieselben Werte fand und zu dem Schluß kommt: „Die Stickstoffmenge, die die Muskeln auch während einer intensiven und andauernden

Arbeit an den Schweiß abgeben, ist immer sehr gering und nie imstande, die Stickstoffbilanz, wie sie durch die Harnanalyse geliefert, zu beeinträchtigen."

Bei Anurie und Urämie (Cholera) kann die Harnstoffausscheidung im Schweiß so groß werden, daß der Harnstoff auf der Haut auskristallisiert und es zu einem förmlichen Harnstoffbelag der Haut kommt. In manchen Fällen kommt es auch zur Ausscheidung von gefärbtem Schweiß (Chromhidrosis), der zum Teil durch Bakterienwirkung bedingt ist (roter Schweiß), aber auch durch Indikan (blau) oder durch Alkaptonderivate (schwarz).

Anormalerweise kommen im Schweiß vor Dextrose und Aceton bei Diabetikern, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, ferner körperfremde Stoffe, die im Schweiße ausgeschieden werden, wie Jod, Arsen, Quecksilber, Chinin, Eisen, Blei, ferner Harnsäure, Cystin usw. Die Frage, ob der Schweiß, wenn er anderen Tieren injiziert wird, giftig ist, ist noch strittig.

Ueber die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile des Schweißes, der künstlich durch profuse Schweißabsonderung gewonnen wurde, liegen verschiedene Analysen von Harnack, Camerer usw. vor. Die Zusammensetzung des unter normalen Verhältnissen bei gleichbleibender Diät gewonnenen Schweißes hat kürzlich Taylor (Journ. of biolog. chemistry t. 9 p. 21, 1911) untersucht und hat während 28 und 45 Tagen an zwei Laboratoriumsarbeitern die tägliche Ausscheidung von Schwefel, Phosphor und Stickstoff im Schweiß ohne den Kopfschweiß bestimmt. Er fand als mittlere Werte

	I (28 Tage)	II (45 Tage)
Schwefel	0,028 g	0,015 g
Phosphor	0,003 g	0,002 g
Stickstoff	0,190 g	0,160 g

3b) Menge des Schweißes. Die Menge des sezernierten Schweißes ist außerordentlich schwankend und ist von einer großen Reihe von Umständen, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Luft, Körperanstrengung usw. abhängig. Nach Hammarsten beträgt sie etwa $^1/_{64}$ des Körpergewichts, Tereg schätzt sie auf etwa 800 bis 1000 g. Schwenkenbecher hat nach einer besonderen Methode die Menge auf 672 g in 24 Stunden bei einem Mann von 70 kg angegeben. Pettenkofer und Voit geben 618 g an. Im Schwitzbade kann in sehr kurzer Zeit eine abnorm große Schweißmenge sezerniert werden. Strauß beobachtete in einer halben Stunde ½ bis 1 l, Favre in 1½ Stunden ca. 2500 ccm. Bei angestrengter Muskelarbeit, Märschen an heißen Sommertagen fand Cramer 3208 ccm. Zuntz und Schumburg fanden an marschierenden Soldaten mit gleichem Gepäck und gleicher Uniform Schwankungen von 953 g bis 2575 g. Bei ein und demselben Individuum wurden Schwankungen von 2436 bis 3366 g beobachtet.

3c) Sekretion des Schweißes. Man hat früher ebenso wie die Nierensekretion auch die Schweißsekretion für einen einfachen Filtrationsprozeß angesehen. Aber die direkte Abhängigkeit der Schweißsekretion von echten Drüsennerven, die noch möglich ist, wenn die Blutzirkulation aufgehoben ist, ferner das Versiegen der Schweißsekretion nach Atropinvergiftung, die Sekretion von Schweiß in einer luftdicht abgeschlossenen Extremität, die unter einem Druck stand, der viel höher war wie der Aortendruck, bewiesen, daß es sich auch hier um eine echte Arbeit der Drüsenzellen handelt. Die Erregung der Schweißdrüsennerven kann nun auf verschiedene Weise stattfinden, entweder durch periphere oder durch zentrale Reize. Einer der wichtigsten Faktoren für die Schweißsekretion ist die Wärme. Jede Temperatursteigerung des Körpers kann Schweißsekretion hervorrufen. Diese Temperatursteigerung kann bedingt sein durch verminderte Wärmeabgabe (Vollbad, erhöhte Außentemperatur, oder durch gesteigerte Wärmeproduktion (Muskelarbeit, Zufuhr heißer Getränke).

Zentral kann Schweißsekretion hervorgerufen werden durch Sauerstoffmangel (Todesschweiß), durch psychische Vorgänge (Angstschweiß). Ferner gibt es eine Reihe von Giften, die die Schweißsekretion beeinflussen können. Pilokarpin, Physostygmin, Muskarin, Campher, Nikotin, Strychnin, Pikrotoxin steigern die Schweißsekretion, Atropin und Morphium in größeren Dosen setzen dieselbe herab oder heben sie auf. Das Vorhandensein von echten Drüsennerven kann man an der Katze nachweisen. Wenn man bei ganz jungen Katzen den Ischiadicus mit faradischen Strömen reizt, so tritt Sekretion von Schweiß an den Zehenballen auf. Gleichzeitig tritt auch eine Gefäßerweiterung auf. Da aber die Reizung auch am amputierten Bein Erfolg hat, so kann die Sekretion nicht durch die Gefäßerweiterung bedingt sein, sondern sie muß durch direkte Reizung der Drüsenzellen bedingt sein. Die Zentren für die Schweißabsonderung liegen im Rückenmark und Halsmark, aber auch von der Medulla oblongata und der Hirnrinde in der Gegend des Gyrus antecruciatus und an der basalen Rinde der Frontallappen läßt sich nach Winkler bei der Katze Schweißsekretion auslösen. Die Bahnen der Schweißnerven verlaufen im Sympathicus.

3d) Bedeutung der Schweißsekretion für die Wärmeregulation. Ueber

die Bedeutung der Schweißsekretion für die Wärmeregulation vgl. den Artikel „Wärmehaushalt“.

4. **Die Tränenflüssigkeit.** Die Tränenflüssigkeit wird von einer tubulösen Drüse geliefert, die im lateralen Augenwinkel gelegen ist und durch mehrere Ausführungsgänge ihr Sekret in den Konjunktivalsack entleert. In ihrem Bau und ihrer Funktion verhält sich die Tränendrüse wie die Speicheldrüsen.

Die Tränenflüssigkeit ist eine klare, schwach alkalische Flüssigkeit von salzigem Geschmack. Ihre Menge beträgt beim Menschen ungefähr 3 g pro Tag unter normalen Verhältnissen. Sie enthält 1,8% feste Bestandteile, darunter 0,5% Eiweiß, 1,3% Kochsalz. Ausführliche Angaben auch über die Sekretion und die Funktion der Tränendrüsen finden sich bei Schirmer, Anatomie und Physiologie der Tränenorgane, im Handbuch der Augenheilkunde von Graefe-Saemisch 1907.

5. **Die Milch.** Ueber die Milch und ihre Sekretion s. den Artikel „Milch“ dieses Handwörterbuches.

Literatur. *A. Kreidl, Physiologie der Haut. In Mraček, Handbuch der Hautkrankheiten, Bd. 1. — R. Metzner, Absonderung des Hauttalges und des Schweißes. In W. Nagel, Handbuch der Physiologie, Bd. 2, 2. 1907. — F. N. Schulz, Hautdrüsen und Tränen. In Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, Bd. 3, 1. — P. G. Unna, Biochemie der Haut. Jena 1913.*

B. Schöndorff.

Hautsinne.

I. Der Tastsinn. 1. Die Lehre von den Berührungsempfindungen. 2. Die Lehre vom aktiven Tasten. II. Der Kältesinn. III. Der Wärmesinn. IV. Der Hautschmerz.

Mit den zahlreichen sensiblen Nerven der Haut können wir die Lage von Gegenständen wahrnehmen, sofern sie sich in unmittelbarer Nähe unseres Körpers befinden. Ja noch mehr: wir erfahren auch, ob sich das berührte Objekt warm oder kalt anfühlt und außerdem, ob es etwa mit einer scharfen Kante und so großer Kraft an unseren Körper gepreßt wird, daß uns Schaden droht. In diesem Falle fühlen wir Schmerz. Nach solchen Gesichtspunkten lassen sich die durch die Haut ausgelösten Empfindungen in vier Sinne einteilen, nämlich in einen Tast-, Wärme-, Kälte- und Schmerzsinn.

I. Der Tastsinn.

Der Tastsinn unterrichtet uns über die Oberflächenbeschaffenheit und Lage der uns umgebenden Dinge. Zu einer solchen Orientierung ist zweierlei erforderlich: Erstens muß eine bestimmte Vorstellung über die Stärke und den Ort der durch die Berührung des Gegenstandes bedingten Hautreize zustandekommen, welche am zweckmäßigsten als Berührungsempfindung bezeichnet wird. Zweitens führen wir absichtliche Bewegungen aus, deren Art und Größe wir uns ebenfalls merken. Es muß also bei der Darstellung des Tastsinnes unterschieden werden:

1. Die Lehre von der Berührungsempfindung.

2. Die Lehre vom aktiven Tasten.

1. **Die Lehre von der Berührungsempfindung.** Jedes Sinnesorgan wird vornehmlich durch einen einzigen Reiz in Erregung versetzt, für den es auch besonders angepaßt ist und welcher als der adäquate bezeichnet wird. Für Berührungsempfindungen wird der adäquate Reiz durch eine mechanische Einwirkung dargestellt, die imstande ist, eine Deformation der Haut hervorzurufen.

Daß dabei nur das Druckgefälle erregend wirkt und nicht der Druck, unter dem die Haut steht, geht aus einem schon von Meißner angegebenen Versuch hervor. Taucht man den Arm unter Quecksilber, das in einem hohen Gefäß untergebracht ist, dann fühlt man von dem starken Druck nichts als einen Ring, welcher der freien Oberfläche des Quecksilbers entspricht, wo die gepreßte und die normale Haut zusammenstoßen. Am ganzen übrigen unter dem Quecksilber stehenden Teil des Armes, der unter noch höherem Druck steht, fühlt man nichts.

Uebereinstimmend damit wird die Empfindung sehr stark, wenn man die Haut mit einer abgestumpften Spitze berührt; denn von der Berührungsstelle aus nimmt der Druck nach allen Seiten rasch ab. Wird dagegen an der Haut gezogen, dann ist der Druck an der gezogenen Stelle am kleinsten und wird nach der Peripherie zu größer. Trotzdem kommt die gleiche Empfindung zustande wie durch Drücken. Demnach ist nur die Größe des Druckgefälles maßgebend, nicht die Richtung.

Die Schwelle für Berührungsempfindung wird an demjenigen Druck gemessen, bei welchem eine Berührung eben erkannt wird. Er beträgt unter gewissen Bedingungen nur $^1/_{1000}$ Atmosphäre.

Die niedrigste Schwelle soll an der Stirn vorhanden sein, die höchste an der Volarseite der Finger. Doch darf diesen Ergebnissen keine zu große Bedeutung beigemessen werden, denn an einer und derselben Körperstelle kann die Schwelle unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen sehr verschieden gefunden werden.

Die Körperhaare wirken erniedrigend auf die Schwelle, denn sie bedingen eine Verkleinerung der Fläche, auf welche das Gewicht drückt, andererseits wirken sie, da

sie meist schräg in der Haut stecken, als Hebel.

Da beim Aufsetzen verschiedener Gewichte die Hautdeformation auch durch die Geschwindigkeit, mit der das Gewicht an der Körperoberfläche ankommt, beeinflußt wird, führte v. Frey die Schwellenbestimmung mit Federspannung aus. Der dazu hergestellte Apparat wird als „Schwellenwage" bezeichnet.

Der auf die Flächeneinheit bezogene Druck, welcher eben noch als Berührung wahrgenommen wurde, war am kleinsten, wenn er auf eine Fläche von etwa ½ qmm wirkte. Er betrug dann nur 0,036 Atmosphären. Bei einer Fläche von 2000 qmm war der Druck größer als eine Atmosphäre. Figur 1 stellt

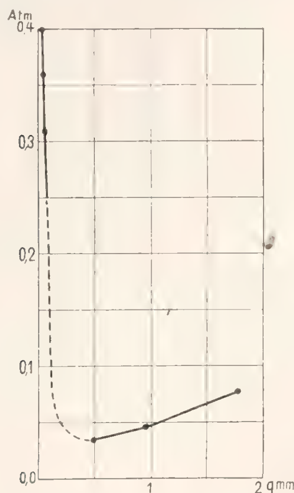


Fig. 1. Abhängigkeit des Schwellendruckes von der Größe der Fläche. Die Abszissen bedeuten die gedrückten Flächen, die Ordinaten die Drücke. Nach v. Frey und Kiesow.

die Abhängigkeit des Schwellendruckes von der Größe der Fläche dar.

Die durch die Kurve veranschaulichten Beziehungen sind wie folgt zu erklären. Je mehr die gedrückte Fläche über 0,5 qmm hinaus wächst, um so kleiner wird das Druckgefälle. Wird die Fläche kleiner als ½ qmm, dann wird das Druckgefälle zwar steiler, aber es verläuft oberflächlicher als die Nervenendigungen.

Je schneller die Deformation erfolgt, um so stärker ist ceteris paribus die Empfindung. Diese Tatsache steht in Einklang mit den allgemein gültigen Gesetzen der Reizung überhaupt. Wenn in Figur 2 die Abszissen die Zeiten und die Ordinaten die in diesen Zeiten erreichten Druckwerte angeben, dann bedingen die Reize a und b die gleiche Empfindung, trotzdem die Höhe sehr verschieden ist.

Wird eine Hautstelle längere Zeit mit einem Gewichte belastet und dieses Gewicht dann entfernt, so empfindet man die Entlastung unter gewissen Bedingungen als solche. Es hat sich aber gezeigt, daß man im Erkennen einer Entlastung viel unsicherer ist, als im Erkennen der Belastung.

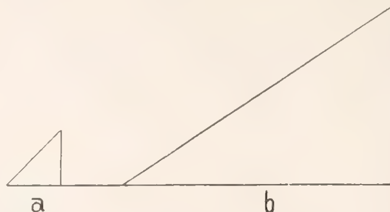


Fig. 2. Zwei gleich stark gefühlte Reize.

Die Feinheit des Berührungssinnes wird ausgedrückt durch den kleinsten eben wahrnehmbaren Unterschied von 2 Gewichten, die am zweckmäßigsten nacheinander einwirken.

Am besten ausgebildet ist nach E. H. Weber das Unterscheidungsvermögen an den Fingerspitzen, dann folgt der Unterarm und sodann die Bauchhaut. Von großem Einfluß soll die Zeit sein, die man zwischen dem Auflegen der beiden Gewichte verstreichen läßt. Bei einem Intervall von 15 bis 30 Sekunden konnte Weber Drücke unterscheiden, die sich wie 29 zu 30 verhielten. Bei einer Pause von 60 bis 90 Sekunden mußten sich die Gewichte wie 4 zu 5 verhalten, wenn das schwerere von dem leichteren unterschieden werden sollte.

Bei diesen Beobachtungen stellte Weber eine Tatsache fest, die für die spätere Entwickelung der Sinnesphysiologie von grundlegender Bedeutung wurde, und die unter dem Namen des Weberschen Gesetzes allgemein bekannt ist. Das Gesetz lautet nach der Fassung von Hering: Der wirkliche Unterschied zweier eben merklich verschieden erscheinender Reizgrößen wächst proportional mit den Reizgrößen. Verschiedene spätere Untersuchungen haben indessen dargetan, daß das Webersche Gesetz in bezug auf den Tastsinn keine Gültigkeit besitzt. Auf die von Fechner vorgenommene Auslegung und Ausgestaltung des Weberschen Gesetzes kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

In ganz ähnlicher Weise wurde auch untersucht, wie groß eine Druckänderung sein muß, damit sie gerade empfunden wird. Bastelberger fand, daß an der Fingerspitze bei einer Fläche von 9 qmm regelmäßig ein Unterschied erkannt wurde, wenn die Belastung von 10 bis 9 g abnahm.

Goltz legte einen mit Wasser gefüllten Gummischlauch an die Haut und veränderte den Druck durch verschieden starke Kompression.

Die Zunahme des Druckes ist nach Stratton leichter wahrnehmbar als die Abnahme. Eine Veränderung überhaupt ist leichter erkennbar als die Richtung, in der

sie stattfindet. Die Unterschiedsschwelle war am kleinsten bei momentaner Druckänderung und wurde um so größer, je langsamer die Aenderung erfolgte.

Berührungs- und Druckempfindung. Nimmt der Druck, unter dem ein Objekt auf die Haut gesetzt wird, von dem Wert 0 bis zu einem größeren Wert immer weiter zu, dann hat man zunächst den Eindruck einer leisen Berührung, der immer stärker wird, bis eine Empfindung zustande kommt, die wir als Druckgefühl bezeichnen.

Es ist schwer zu entscheiden und auch ziemlich belanglos, ob die Berührungsempfindung rein psychologisch eine Empfindung sui generis darstellt oder eine Druckempfindung mit sehr geringer Intensität. Dagegen ist die Frage von großem Interesse, ob es dieselben Elemente sind, die der Wahrnehmung von Berührung und Druck dienen. Strümpell beschrieb zuerst Fälle von Nervenkrankheiten, bei denen das Gefühl für die leisesten Berührungen vollkommen erhalten war, während starker Druck nicht als solcher wahrgenommen werden konnte. Bei anderen Erkrankungen wird zwar starker Druck erkannt, aber die oberflächliche Berührungsempfindung hat aufgehört. Dieser Zustand wurde sogar mittels Durchschneidung von Hautnerven experimentell hergestellt. Nach der Operation war nur noch das tiefe Druckgefühl vorhanden. Wir sind deshalb heute gezwungen anzunehmen, daß starke mechanische Reize durch tief unter der Haut liegende Nervenendigungen zum Bewußtsein gebracht werden. Eine solche Empfindung wird nach Strümpell als „Druckempfindung" bezeichnet im Gegensatz zur „Berührungsempfindung", die durch schwache Reize an den oberflächlichsten Hautschichten zustande kommt.

Der Verlauf der Berührungsempfindung wurde von Arps studiert. Er fand das Maximum der Reizwirkung stets nach 0,980 Sekunden. Bei 0,432 trat eine scharfe Remission ein. Vom Anfang der Reizung an war also nicht ein gleichmäßiger Anstieg zu beobachten, sondern es gab ein vorläufiges Maximum, nach welchem der Anstieg langsamer erfolgte. Die Ergebnisse waren unabhängig von der Intensität des Reizes.

Der Verlauf der Empfindung bei konstant bleibender Erregung wurde von v. Frey untersucht. Ist die Erregung stark genug, dann bleibt die Empfindung bestehen, solange der Reiz anhält. Bei kleinen in der Nähe der Schwelle liegenden Gewichten wird die Empfindung bald nach dem Auflegen undeutlich oder verschwindet ganz.

Verschmelzung von nacheinander auftretenden Berührungsempfindungen. Zwei mechanische Reize, welche nacheinander auf den Zeigefinger einwirken (Doppelreize), werden als getrennt wahrgenommen, wenn das zeitliche Intervall, d. h. die Zeit zwischen Anfang des ersten und Anfang des zweiten Reizes größer ist als 0,05 Sekunde. Bei kürzerer Pause können sie in der Regel nicht unterschieden werden. Bei elektrischer Reizung darf die Pause noch etwas kleiner sein.

Wird aber die Haut von einer Reihe von rhythmischen Stößen getroffen (Serienreizung) dann tritt auch bei sehr hoher Reizfrequenz eine Diskontinuität der Empfindung auf, die als Vibrationsgefühl bezeichnet wird.

An der Zeigefingerspitze erfolgt die Verschmelzung erst bei 800 und mehr Reizen in der Sekunde. An der Stirn sollen 122 Schwingungen in der Sekunde genügen, um einen einheitlichen Eindruck hervorzurufen. Die Serienreize werden an den oberflächlichen Hautschichten als „Berührungsreize" wahrgenommen. Aber auch bei Rückenmarkskranken, bei denen das oberflächliche Hautgefühl fehlt, bedingen Serienreize die Empfindung von Schwirren, die in diesem Falle nur an das subkutane Gewebe, Fascien und Periost gebunden sein kann. Zur Untersuchung bedient man sich am einfachsten verschieden großer Stimmgabeln, deren Fuß zum Aufsetzen eingerichtet ist.

Zeyneck untersuchte den Einfluß der Frequenz von Wechselströmen bis zu 5000 Wechseln in der Sekunde und fand, daß die Stromstärke um so höher sein mußte, je schneller der Wechsel erfolgte. Bei Teslaströmen trat das prickelnde Gefühl überhaupt nicht mehr auf.

Tastpunkte. Blix konnte zeigen, daß nur bestimmte anatomisch festgelegte Stellen der Haut Berührung wahrnehmen können, alle dazwischenliegenden Teile nicht. Sie wurden fast gleichzeitig auch von Goldscheider entdeckt und werden als Tast- oder Druckpunkte bezeichnet. An den behaarten Partien fallen die Druckpunkte im allgemeinen mit den Haaren zusammen. Der Tastpunkt liegt jedesmal an dem stumpfen Winkel, den das Haar mit der Hautoberfläche bildet.

In seltenen Fällen kommen auch Haare vor, ohne Tastpunkt, besonders am Oberarm. Den Doppelhaaren entspricht ein einziger Tastpunkt, den Haargruppen mehrere.

An den unbehaarten Körperstellen, der Vola manus und Planta pedis liegen die Druckpunkte sehr dicht, die Dichte nimmt nach den Finger- und Zehenspitzen hin zu.

Die Verteilung der Tastpunkte über den ganzen Körper ist aus der umstehenden Skizze (Fig. 3) zu ersehen, die nach den Angaben von Kiesow gezeichnet ist. Die Zahl aller Tastpunkte des ganzen Körpers mit Ausschluß des Kopfes schätzt v. Frey auf ungefähr 500 000.

Fig. 3. Verteilung der Tastpunkte auf den ganzen Körper. Die in dem Schema eingetragenen Zahlen bedeuten die im Quadratzentimeter enthaltenen Tastpunkte.

Wie für größere Flächen der Haut, so läßt sich natürlich auch für jeden einzelnen Tastpunkt die Schwelle ermitteln. Sie wird als „Punktschwelle" bezeichnet. v. Frey verwendete zu solchen Bestimmungen Reizhaare, d. h. verschieden dicke, an einem Stäbchen angekittete Haare (Fig. 4). Der

Fig. 4. Reizhaar.

Widerstand, den das Haar dem Zusammendrücken in der Länge entgegensetzt, ist die Kraft. Die Einheit dafür (1 g/mm) wird gefunden, indem man die Kraft durch den Durchmesser des Haares dividiert. Die Kraft, bezogen auf die Einheit der gedrückten Fläche, stellt den (hydrostatischen) Druck dar. Aus den Untersuchungen von v. Frey ergab sich, daß das Haar größerer Fläche und größerer Kraft bei gleichem Druckwert stärker wirkte.

Statt eines Satzes von Reizhaaren, die zu solchen Untersuchungen unbedingt notwendig sind, hat v. Frey einen Apparat konstruiert, der die Reizhaare von verschiedener Kraft ersetzt. Dieser „Aesthesiometer" beruht darauf, daß ein Pferdehaar verschieden weit in eine Messingröhre geschoben werden kann, in die es genau paßt. Thunberg und Alrutz verwendeten statt der Reizhaare Glasfäden.

Der mittlere Schwellenwert lag nach den Untersuchungen von v. Frey bei 1,44 g/mm das Minimum des Schwellenwertes bei 0,5 g/mm. An der Zungenspitze und an dem Lippensaum kann die Schwelle nach Kiesow bis zu 0,05 g/mm sinken. Die mittlere Schwelle für die Tastpunkte des ganzen Körpers ist in Figur 5 eingetragen.

Fig. 5. Mittlere Schwelle der Tastpunkte in g/mm. Nach Kiesow.

Häufig hat die Erregung eines einzelnen Druckpunktes oszillatorischen Charakter, am deutlichsten an der Lippenschleimhaut. Diese Empfindung verwischt sich bei Reizung mehrerer Punkte zugleich.

Der Raumsinn der Haut. Unter Raumsinn der Haut versteht man die Fähigkeit, das räumliche Nebeneinander mehrerer gleichzeitig wirkender Reize zu erkennen.

Werden zwei benachbarte Stellen der Haut erregt, dann können, wie zuerst Weber hervorhob, die beiden Reize so nahe liegen, daß sie nicht als getrennt zu unterscheiden sind. Bei einer bestimmten gegenseitigen Entfernung fühlt man sie als länglichen Körper, wobei die Richtung der Längsachse entweder der Wirklichkeit entsprechend wahrgenommen wird oder nicht. Diese Entfernung bezeichnet Fechner als „Schwelle der erkennbaren Größe", im ersten Falle als solche mit Richtungsempfindlichkeit (simultane Richtungsschwelle von v. Frey) im zweiten Falle ohne Richtungsempfindung. Bei noch weiterem Auseinanderrücken der beiden Reize wurden dieselben als vollkommen getrennt gefühlt.

Je nach der Ausbildung des Raumsinns einer bestimmten Körperstelle sind die

Distanzen, bei denen die 2 Reize nicht mehr als ein einziger wahrgenommen werden, verschieden groß. Weber verwendete zu seinen Untersuchungen einen Zirkel mit abgestumpften Spitzen. Vierordt stellte einen Satz von Stiftpaaren her, indem er je zwei Stecknadeln in verschiedenen Abstand mit den Spitzen an Holzbrettchen festklebte, so daß die Köpfe frei herausstanden (vgl. Fig. 6). Andere verwendeten Stangenzirkel. Einen Hautbezirk, innerhalb dessen zwei Zirkelspitzen nicht als getrennt erkannt werden, bezeichnet Weber als Empfindungskreis. Die Ergebnisse von Weber sind in Figur 7 eingezeichnet.

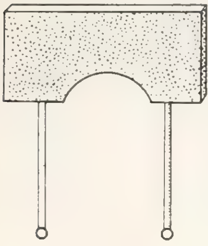


Fig. 6.

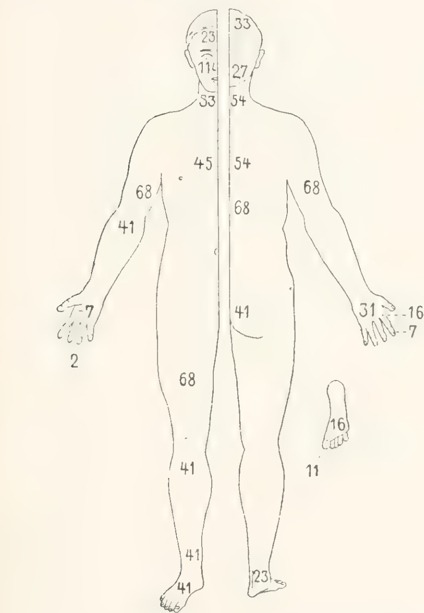


Fig. 7. Die Zahlen geben die Größe der Weberschen Empfindungskreise an.

Seit den Untersuchungen von Weber wurde eine große Anzahl derartiger Bestimmungen ausgeführt, doch sind die Werte nicht vollkommen konstant. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte zwischen weit auseinander liegenden Größen dar.

Werden die Reize an empfindlichen Druckpunkten gesetzt, dann tritt bei schwacher Erregung leichter Verschmelzung ein als bei starker (v. Frey). Bei starken und gut abgeglichenen Reizen erhält man an einer und derselben Versuchsperson gut übereinstimmende Werte.

Bei allen diesen Beobachtungen wurden die beiden Reize gleichzeitig gesetzt. Deshalb wird die so gefundene Schwelle nach v. Frey treffend als „Simultanschwelle“ bezeichnet.

Zwischen den als getrennt empfundenen gereizten Tastpunkten b und f liegen immer mehrere ungereizte c, d und e, Fig. 8.

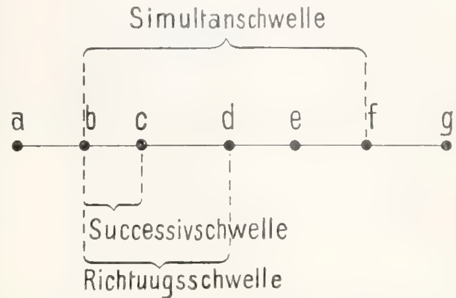


Fig. 8. Die Punkte a bis g sollen Tastpunkte darstellen, welche zufällig in einer geraden Linie liegen.

Zwei gleichzeitige Reize ziehen sich an, d. h. ihre Entfernung erscheint kleiner als sie wirklich ist.

Die Schwelle ist im allgemeinen kleiner, wenn die Verbindungslinie der beiden Reize quer zur Längsachse des untersuchten Gliedes liegt, als wenn sie in der Längsrichtung steht.

Vierordt stellte den allgemeinen Satz auf: je größer die Beweglichkeit einer Hautstelle ist, desto kleiner ist die Schwelle für gleichzeitige Berührung an derselben.

Schon Weber hat die Beobachtung gemacht, daß die Entfernung von zwei Zirkelspitzen an den Stellen mit feinem Tastsinn für größer gehalten wird als an solchen mit schlechtem. Deshalb scheinen die Spitzen eines mäßig weit geöffneten Zirkels sich voneinander zu entfernen, wenn man mit ihm von dem Arm nach der mit besserem Tastgefühl ausgestatteten Hand fährt. Auf diese Tatsache wurde sogar eine Methode zur Bestimmung der Schwelle aufgebaut.

Wird ein Punkt der Haut gereizt und kurze Zeit, am besten $^3/_4$ Sekunden nachher ein anderer, dann erhält man einen viel kleineren Schwellenwert für die Wahrnehmbarkeit einer räumlichen Verschiedenheit. Derselbe wird als „Sukzessivschwelle“ bezeichnet. Dabei ist eine Verschiedenheit schon zu erkennen, wenn 2 unmittelbar benachbarte Tastpunkte (b und c) gereizt werden. Die Sukzessivschwelle mit Richtungsangabe, kurz Richtungsschwelle, ist nach v. Frey und Metzner etwa doppelt so groß wie die gewöhnliche Sukzessivschwelle und liegt also zwischen dieser und der Simultanschwelle (etwa b d) auf Figur 8.

Wahrnehmung der Form eines Gegenstandes. Weber drückte das Ende

einer Blechröhre gegen die Haut und empfand die Form eines Kreises und eines davon eingeschlossenen Raumes, wenn der Durchmesser etwas größer war als der Abstand der Enden des Zirkels, bei denen die beiden Reize als getrennt gefühlt wurden. War der Durchmesser kleiner, wurde die Röhre für einen soliden Körper von unbestimmter Gestalt gehalten.

Von einer komplizierten Form eines Objektes, das auf die Haut aufgedrückt wird, hat man eine recht unvollkommene Vorstellung (Binet). Judd benutzte zur Untersuchung verschieden lange Linien. Nach Eisner werden runde Flächen von 1 und 2 mm Durchmesser an den Fingerspitzen unterschieden, am Handrücken solche von 2 und 6 mm, am Rücken Flächen von 2 und 25 mm.

Bewegungsempfindung. Vierordt unterschied ein „Bewegungsgefühl", d. h. ein unmittelbar ausgelöstes Gefühl, dessen Inhalt die Wahrnehmung der Bewegung ist. Dieser Auffassung trat Funke entgegen, der das Erkennen von Bewegungen zu den sekundären Akten der Sinnestätigkeit zählt.

Wichtiger als diese theoretischen Erwägungen ist es, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine Bewegung mit der Haut erkannt wird. Dabei muß man von der Tatsache ausgehen, daß es zwei Gründe gibt, weshalb sie nicht wahrgenommen wird; entweder wird sie nicht mit der richtigen Geschwindigkeit ausgeführt oder die Exkursion ist zu klein.

Hall und Donaldson ließen einen Stift mit verschiedener Geschwindigkeit über die Haut wandern und stellten fest, einen wie großen Weg er zurücklegen mußte, um eine deutliche Empfindung der Bewegung und auch ihrer Richtung zu veranlassen. Am Vorderarm wurde z. B. von einer Versuchsperson die Verschiebung gefühlt, wenn der Weg 4 mm betrug, am Oberarm mußte er 5 mm lang sein, am Unterschenkel 18 mm.

Die untere Grenze der Geschwindigkeit, unter der überhaupt keine Bewegungsempfindung mehr auftritt, untersuchte Basler an der Zeigefingerspitze. Die Bewegung wurde sofort gefühlt, wenn die Spitze in der Sekunde einen Weg von 0,1 mm zurücklegte. Unter dieser Geschwindigkeit fielen die Angaben verschieden aus. Nach einiger Uebung ließ sich stets eine Bewegung von 0,06 mm in der Sekunde erkennen. Damit die Richtung erkannt wurde, mußte die Lageveränderung im allgemeinen schneller erfolgen. Die Richtung einer Bewegung wurde gewöhnlich ohne Fehler angegeben, sobald die Geschwindigkeit größer war als 0,15 mm in der Sekunde.

Wie für die Geschwindigkeit, so wurde auch die Schwelle für die Größe der Bewegung untersucht. Leube zog mit einem Stift Striche über den Fußrücken und beobachtete, daß bei einer Länge derselben von ½ cm mit voller Sicherheit eine Bewegung erkannt wurde und von einfachen Berührungen unterschieden werden konnte. Waren die Striche 3 bis 4 cm lang, ließ sich auch fast immer die Richtung feststellen. Sollte im Erkennen der Richtung gar kein Fehler mit unterlaufen, mußte die Länge 5 cm betragen.

An der Kuppe des linken Zeigefingers wurde die Bewegung eines Hartgummistiftes in der Regel wahrgenommen, wenn dieselbe eine Exkursion von 0,02 mm besaß, nicht mehr dagegen bei 0,01 mm. Dabei war es gleichgültig, ob die Bewegung in der Längsachse des Fingers stattfand oder von rechts nach links. Die Richtung, in welcher die Verschiebung erfolgte, ließ sich nur bei sehr viel größerer Exkursion angeben. Die Größen schwanken zwischen 0,5 und 3,0 mm (Basler).

Setzt man nach der Angabe v. Tschermaks 3 Spitzen auf die Haut, von denen die beiden äußeren rasch und durch kurze Zeit vorwärts gleiten, während die mittlere ruht und nur kurz in Berührung mit der Haut gebracht wird, dann erscheint auch die mittlere bewegt und zwar in entgegengesetztem Sinne wie die beiden äußeren.

Lokalisationsvermögen. Was bisher vom Raumsinn gesagt wurde, betrifft die Unterscheidbarkeit von zwei Reizen. Wir können aber auch einen einzigen Reizpunkt auf der Körperoberfläche „lokalisieren", d. h. wir können mehr oder weniger genau angeben, an welcher Stelle der Reiz erfolgte.

Die Fehler, die bei den Angaben über die Lokalisation gemacht werden, fallen immer kleiner aus als die Distanz von zwei eben als getrennt empfundenen Reizen an derselben Körperstelle. Die Mehrzahl der Fehler soll gemacht werden in der Längsrichtung des Armes, mehr nach dem Handgelenk zu als nach dem Ellenbogen.

Aus der Fähigkeit, den Reiz an eine bestimmte Stelle des Körpers zu lokalisieren, geht hervor, daß die durch Erregung der Tastpunkte ausgelösten Empfindungen nicht nur Qualität und Intensität, sondern noch ein weiteres Attribut enthalten, das ihre Lage im Raume bestimmt. Denjenigen Inhalt der Empfindung, welcher uns eine Vorstellung über die Lage im Raume gibt, nennt Lotze „Lokalzeichen".

Alle Bestimmungen über die Feinheit des Raumsinns sind bei den einzelnen Versuchen nicht absolut gleich. Diese Verschiedenheit hängt in der Regel mit dem jeweiligen psychischen Zustand zusammen. Aber auch rein periphere Einflüsse können die Empfindlichkeit beeinflussen. So soll eine stärkere Blutfüllung eines Hautbezirkes nach den meisten Autoren eine Erhöhung der Empfindlichkeit, Anämie und Kälte dagegen eine Verschlechterung bedingen.

Kitzelempfindung. Der Kitzel kommt durch ähnliche Reize zustande wie die Tastempfindung, unterscheidet sich aber der Qualität nach von dieser. Fährt man mit verschieden starkem Druck über die Haut, kann man zeigen, daß an der Hohlhand die Kitzelempfindung in der Regel bei 0,2 g Belastung auftritt. Von 0,3 g an wuchs nach Basler mit zunehmendem

Druck die primäre Kitzelempfindung bis zu einem Maximum, das bei 0,5 bis 2 g Belastung lag. Bei weiterer Zunahme des Druckes trat der Kitzel immer mehr zurück, in dem Maße, als die Berührung kräftiger gefühlt wurde, so daß sich bei 10 g überhaupt kein Kitzel mehr wahrnehmen ließ. An der Fußsohle blieb im Gegensatz zur Hand die starke Kitzelempfindung weit über 10 g hinaus bestehen, und eine Abnahme erfolgte erst bei 100 oder 200 g, bis bei einer Belastung von ungefähr 600 g das Kitzelgefühl vollkommen verschwunden war, wobei nur noch Druckempfindung übrig blieb.

Von großer Bedeutung ist die Schnelligkeit, mit der das erregende Objekt bewegt wird. Eine Verschiebung von etwa 12 mm in der Sekunde war wesentlich wirksamer als eine langsamer erfolgende. Unter einer Geschwindigkeit von 2 mm war überhaupt kein Kitzelgefühl zu erhalten. Schon nach kurzer Zeit trat eine auffallende Abstumpfung der gekitzelten Hautpartie für weitere Reize ein, die sich bis zu 30 Minuten lang fühlbar machen konnte. Der durch schwache Reize bedingte Kitzel kommt in den oberen Schichten der Haut zustande und ist, wie von den meisten Autoren angenommen wird, an die gleichen Nervenelemente gebunden wie die oberflächliche Berührungsempfindung. Das durch starke Reizung ausgelöste Kitzelgefühl entsteht jedoch sicher auch noch in den in der Tiefe liegenden Nervenendigungen, welche die Druckempfindung vermitteln.

Außer dem bisher beschriebenen primären Gefühl werden aber von manchen Hautstellen aus auch bestimmte Reflexe ausgelöst, die in Pupillenerweiterung, Verzerrung des Gesichtes, Abwehrbewegungen und Lachen bestehen. Robinson, der durch Untersuchung zahlreicher Kinder die Empfindlichkeit der verschiedenen Hautstellen für die Auslösung der Lachreaktion beim Kitzeln feststellte, fand die Nackengegend am wirksamsten.

Buch gelangte zu der Auffassung, daß nur der in der Tiefe lokalisierte Kitzel, den er als „Muskelkitzel" bezeichnet Reflexe auszulösen imstande ist. Basler konnte indessen auch auf Kitzel, der durch ganz leichte Berührung ausgelöst wurde, also sicher oberflächlich zustande kam, deutliche Reaktionen beobachten. Er vertritt deshalb die Ansicht, daß sowohl der oberflächliche, wie der in der Tiefe lokalisierte Kitzel Reflexe zur Folge haben kann.

Anatomische Grundlagen der Berührungsempfindung. Da die Empfindung solange fortbesteht, als der Druck über der Haut erhöht ist, bei direkter Reizung eines Nerven aber eine Erregung nur beim Einsetzen eines mechanischen Reizes nachgewiesen werden kann, so muß man annehmen, daß nicht die Nerven selbst erregt werden, sondern daß ein besonderer Auslösungsapparat vorhanden ist. Außerdem ist zur Hervorbringung einer Berührungsempfindung eine viel kleinere Energiemenge nötig als zum Reizen von Nervenstämmen.

Da an den behaarten Gebieten die Druckpunkte den Haaren entsprechen, kann nach v. Frey nur eine konstant vorkommende, mit dem Haar oder seinen Hüllen in fester Berührung stehende Nervenendigung in Betracht kommen. Solche sind die Nervenkränze, die dicht unter der Mündung der Talgdrüsen den Haarbalg umgeben (vgl. Fig. 9).

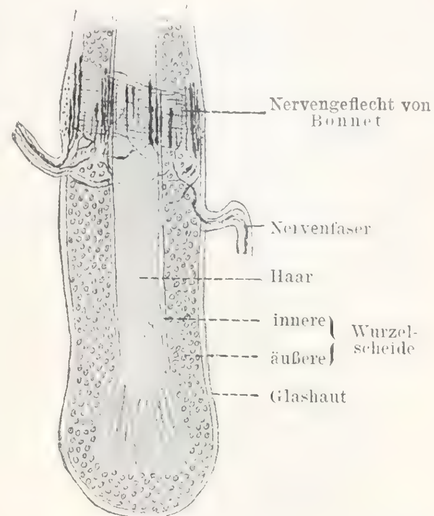


Fig. 9. Längsschnitt durch ein Katzenhaar. 160 mal vergrößert. Nach Böhm und Davidoff.

An den haarlosen Hautflächen entspricht die Zahl der Druckpunkte ungefähr der Verteilung der Meißnerschen Tastkörperchen (Fig. 10), so z. B. an den Händen. Es liegt



Fig. 10. Meißnersches Körperchen. 750 mal vergrößert. Nach Böhm und Davidoff.

also am nächsten anzunehmen, daß an den nicht behaarten Körperstellen die Meißnerschen Tastkörperchen die anatomische Grundlage für die Tastpunkte bilden. Es gibt aber sicher noch andere Nervenendigungen, die der Berührungsempfindung dienen, wenigstens an den Schleimhäuten.

Was die Organe für die tiefe Druckempfindung anbelangt, so wissen wir hierüber nichts. Aus den Versuchen von Head geht hervor, daß es Organe sein müssen, welche von aus der Tiefe kommenden Nervenfasern mit Ausschluß der Hautnerven versorgt werden. Es liegt nahe an die Vater-Pacinischen Körperchen (Fig. 11)

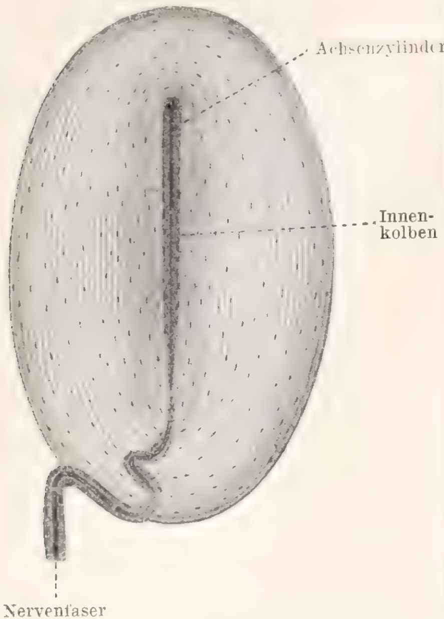


Fig. 11. Vater-Pacinisches Körperchen 45 mal vergrößert. Nach Sobotta.

zu denken. Durch Reizung der Vater-Pacinischen Körperchen im Peritoneum parietale soll jedoch keine Druckempfindung ausgelöst werden.

Theorien. Zur Erklärung, daß die Stärke der Berührungsempfindung von der Größe des Druckgefälles abhängt, weist v. Frey auf die Möglichkeit hin, daß durch das Druckgefälle Flüssigkeitsverschiebungen zustandekommen. Nimmt man an, daß die Haut des Tastkörperchens durchlässig ist für das Lösungsmittel seines Inhaltes, nicht aber für die gelösten Substanzen, dann wird Flüssigkeit herausgepreßt und die Konzentration erhöht. Die große Verschiedenheit in der Empfindlichkeit der Tastpunkte sucht Kiesow darauf zurückzuführen, daß einmal die perzipierenden Organe verschieden gut entwickelt sind und andererseits, daß sie verschieden tief unter der Hautoberfläche liegen.

Die Frage nach dem Ursprung des Raumsinnes hat zu lebhaften Erörterungen geführt. Wie in der Beurteilung der Gesichtsempfindungen stehen sich auch hier zwei Ansichten gegenüber, die nativistische und die empiristische. Die nativistische Theorie nimmt an, daß „auch ein primitives, absolut unerfahrenes, rein sinnliches Sensorium" Raum empfindet. Die Seele hat nach E. H. Weber eine angeborene Anlage, auf Grund welcher die Empfindungen nach den „Kategorien des Raumes, der Zeit und der Zahl" vorgestellt werden. Die empiristische oder genetische Theorie besagt, um mich der Ausdrucksweise Henris zu bedienen, daß die Empfindungen des Tastsinnes im primitiven Bewußtsein noch keine Räumlichkeit haben, sondern die Tastempfindungen werden für das Bewußtsein erst im Laufe der Entwickelung räumlich.

2. Die Lehre vom aktiven Tasten. Der Berührungssinn bekommt seine praktische Bedeutung erst dadurch, daß er mit den Empfindungen der Lage eines Körperteiles verbunden ist. Denn beim absichtlichen Tasten wird der untersuchte Gegenstand nicht einfach berührt, sondern es werden reibende Bewegungen ausgeführt.

Daß die Tastflächen bei gleichzeitiger aktiver Bewegung ein weit größeres Unterscheidungsvermögen besitzen, als wenn sie in Ruhe bleiben, haben Kassowitz und Schilder gezeigt. Nur so ist es zu erklären, daß bei Münzen ein Dickenunterschied von 0,4 mm genügt, um vor Verwechselung zu schützen.

Die tastenden Bewegungen haben nach Basler im allgemeinen eine Geschwindigkeit von 30 bis 40 mm in der Sekunde. Dabei wird der Gegenstand nicht mit beliebigen Körperteilen berührt, sondern mit den Fingerbeeren, d. h. mit den Volarflächen der Endphalangen.

Man kann deshalb diese Hautteile als spezifische Tastflächen ansehen. Dieselben zeichnen sich in anatomischer und physiologischer Hinsicht von anderen Körperstellen aus. Die Fingerbeeren sind stets frei von Haaren. Das Unterscheidungsvermögen ist, abgesehen von der Zungenspitze, das beste des ganzen Körpers. Die Simultanschwelle schwankt zwischen 2 und 4 mm. Mit der relativ großen Elastizität der Tastflächen hängt wahrscheinlich zusammen, daß die Entlastung an der Fingerspitze bedeutend sicherer erkannt wird, als z. B. am Arm, wenn ein Gewicht, welches einige Zeit gedrückt hat, entfernt wird. Was für die Hand die Fingerbeeren, das sind für den Fuß die Zehenspitzen, wenn auch die Empfindlichkeit derselben für räumliche Wahrnehmungen eine geringere ist.

Beim Betasten eines Objektes muß der Finger natürlich einen gewissen Druck ausüben, der von der Feinheit der Einzelheiten, die der Gegenstand aufweist, abhängig ist. Basler untersuchte den beim Abtasten feiner Details angewendeten Druck und fand, daß derselbe gewöhnlich zwischen 1 und 3 g schwankte.

Bei manchen Versuchen stieg in dem Augenblicke, in dem der Finger aufgelegt wurde, der Druck höher, bis zu 5 und 6 g. Dies rührt offenbar von der zunächst noch ungenauen Einstellung der Hand her.

Als rauh bezeichnen wir einen Körper,

bei dem verhältnismäßig wenige, aber hohe Vorsprünge vorhanden sind. Wird ein solcher Körper berührt, und führt man mit dem Finger gleichzeitig eine Bewegung aus, dann wird eine bestimmte Stelle der Haut von Zeit zu Zeit von einer Erhabenheit getroffen und es kommt dabei jedesmal eine Berührungsempfindung zustande, die um so stärker ausfällt, je größer die Rauhigkeit des Körpers ist. Sind die Berührungsempfindungen schwach und folgen sie rasch aufeinander, dann läßt sich sagen, der Körper besitzt eine geringe Rauhigkeit.

Mehrfingeriges Tasten. Beim absichtlichen Tasten werden fast immer mehrere Finger und zwar der Daumen, Zeige- und Mittelfinger verwendet. Wenn es sich darum handelt, die Oberfläche eines feststehenden Objektes abzutasten, so wird dazu fast ausschließlich der Zeigefinger benutzt.

Obgleich beim Berühren eines kleinen Objektes stets an mehreren, oder doch mindestens zwei Fingern eine Empfindung ausgelöst wird, bekommen wir dadurch nur die Vorstellung von einem einzigen Gegenstand. Als Analogon sei die Tatsache aus dem Gebiete des Gesichtssinnes erwähnt, daß wir trotz dem Netzhautbilde, das in beiden Augen auftritt, doch den Gegenstand nur einfach sehen.

Damit das Gefühl des Einfachen zustandekommt, dürfen aber nur solche Hautstellen der verschiedenen Finger berührt werden, an die bei normaler Lage auch wirklich ein und dasselbe Objekt anstößt. Derartige Stellen sind die Punkte a und b auf Figur 12. Wird ein kleiner Gegenstand, etwa eine Erbse, betastet und liegt er zufällig zwischen Zeige- und Mittelfinger, dann ruft er sowohl bei a wie bei b eine Berührungsempfindung hervor. Wir beziehen dieses Gefühl auf ein einziges Objekt, das zwischen Zeige- und Mittelfinger liegt.



Fig. 12.

Die gleiche Vorstellung wird auch erzielt, wenn wir den Fingern eine abnorme Lage geben und die entsprechenden Punkte a und b reizen, z. B. wenn man die Finger kreuzt (Fig. 13). Diesen Versuch haben Rivers und Ewald ausgeführt. Wirkt im Gegensatz dazu ein Reiz auf Hautstellen, die bei normaler Stellung der Finger nicht so liegen, daß sie durch einen einzigen Objektpunkt erregt werden können (c und d), dann tritt die Empfindung von zwei Gegenständen auf. Auch, wenn die Punkte c und d bei gekreuzten Fingern gereizt werden, kommt die Vorstellung des Doppelten zustande. Dahin gehört der bekannte Versuch von Aristoteles. Dabei werden wieder zwei Finger gekreuzt und zwischen dieselben wird eine Erbse gebracht, so daß die Punkte c und d erregt werden (Fig. 13). Reibt man etwas hin und her, so hat man das deutliche Gefühl von zwei Erbsen. Der gleiche Versuch läßt sich auch auf andere Körperstellen wie die Lippen übertragen. Die Neigung, die Reize an zwei Fingerpunkten dem gleichen Objekt oder verschiedenen Gegenständen zuzuschreiben, ist wahrscheinlich keine angeborene Funktion des Tastsinnes, denn sie läßt sich durch entsprechende Uebung beseitigen.



Fig. 13.
Versuch des Aristoteles.

Einfluß der Uebung auf den Tastsinn. Es ist ganz erstaunlich, über einen wie guten Tastsinn die Blinden verfügen, denn sie können mit dem Finger nicht nur die Blindenschrift lesen, sondern alle möglichen erhöht gearbeiteten Zeichnungen erkennen.

Da deshalb die Vermutung nahe lag, daß diese Gewandtheit im Tasten auf einer Verbesserung des Raumsinnes der Haut beruht, so untersuchte man den Einfluß der Uebung auf die Größe der Raumschwelle, und es ließ sich tatsächlich auch häufig eine Verkleinerung der Schwelle nachweisen. Bald zeigte sich aber, daß die Verkleinerung der Schwelle sich eigentlich nur auf die einzelnen Versuchsreihen bezog, denn sehr lange Untersuchungen, die sich über mehrere Jahre erstreckten, wie sie z. B. von Schülern von Vierordt ausgeführt wurden, bedingten keine Herabsetzung der Schwelle.

An Blinden wurde eine Verkleinerung der Schwelle beobachtet von Czermak, Goltz, Gärttner und Stern. Hocheisen fand dagegen nur einen sehr kleinen Unterschied. Griesbach stellte sogar ein schlechteres Berührungsgefühl fest als bei Sehenden.

Nach diesen widersprechenden Ergebnissen sind wir gezwungen anzunehmen, daß jedenfalls nicht alle Blinden oder solche Leute, die aus irgendeinem Grunde viel tasten, eine kleinere Simultanschwelle aufweisen.

Andererseits sind aber die Blinden wie alle, die ihren Tastsinn geübt haben, unzweifelhaft in der Lage, durch bloßes Abtasten eines Gegenstandes seine oberflächliche Beschaffenheit zu ergründen.

Es beruht dies offenbar darauf, daß erstens die aktiven tastenden Bewegungen zweckmäßiger ausgeführt werden, zweitens, daß sich die Blinden über die Bewegung, die sie ausgeführt haben eine viel bessere Rechenschaft geben und drittens, daß die zentralen Verknüpfungen zwischen dem Eindruck der tastenden Bewegungen und den gleichzeitigen Berührungsempfindungen besser erfolgen. Demnach läßt sich durch Uebung jedenfalls der Tastsinn ganz wesentlich verbessern. Der Berührungssinn wird mitunter besser, aber nicht immer.

II. Kältesinn.

Obwohl die Haut beständig Wärme an die Umgebung abgibt, bleibt ihre Temperatur lange Zeit annähernd auf derselben Höhe, da in jeder Zeiteinheit von innen her eben soviel Wärme zugeführt wird, als nach außen verloren geht. Solange ein solcher Gleichgewichtszustand besteht, wird innerhalb gewisser Grenzen keine Kälte empfunden.

Wird aber die Haut mit einer Substanz berührt, die ihr mehr Wärme entzieht als die Luft, welche die Körperstelle vorher umgab, etwa mit Wasser, dann tritt die Empfindung Kälte auf. Dabei braucht das Wasser nicht kälter zu sein als die Luft. Denn bei jeder Temperatur, die nur wenige Grad niedriger ist als die der Haut, entzieht Wasser dem Körper mehr Wärme als Luft.

Die Fähigkeit eines Körpers, Wärme zu entziehen, das Wärmeentziehungsvermögen ist nach Hering abhängig von seiner Oberflächenbeschaffenheit, dem Leitungsvermögen und der spezifischen Wärme.

Vielleicht läßt sich die Beziehung noch einfacher ausdrücken, wenn man sagt, das Wärmeentziehungsvermögen eines Körpers ist um so größer, je glätter die Oberfläche und je größer die äußere Leitfähigkeit zwischen ihm und der menschlichen Haut ist. Unter äußerer Leitfähigkeit einer Substanz in bezug auf eine andere sie berührende versteht man in der Physik diejenige Wärmemenge, welche aus der einen Substanz pro Quadratzentimeter und Sekunde in die andere übertritt, wenn der Temperaturunterschied 1° C beträgt. Wenn ein kalter Körper längere Zeit mit der Haut in Berührung bleibt, so wird er natürlich erwärmt, wodurch neue Zustände geschaffen werden und dieses um so eher, je kleiner die Wärmekapazität des betreffenden Körpers, je schlechter seine innere Leitfähigkeit und je kleiner seine Masse ist.

Bisher war nur die Rede davon, daß das Wasser dem Körper mehr Wärme entzieht als die Luft, die ihn vorher umgab. Nun kann man aber den Körper auch mit Wasser berühren, das so warm ist, daß es genau so viel Wärme entzieht wie die Luft. In diesem Falle tritt ebensowenig eine Temperaturempfindung ein wie vorher in der Luft. Eine solche Temperatur des Wassers bezeichnet man als Indifferenztemperatur oder adäquate Temperatur. Läßt man die Temperatur des Wassers sukzessive abnehmen, dann treten der Reihe nach verschieden starke Empfindungen auf, die sich etwa als kühl, kalt, sehr kalt, Kälteschmerz bezeichnen lassen.

Kälteempfindlichkeit. Die Kälteempfindlichkeit kann nach dreierlei Gesichtspunkten bestimmt werden. Bei der ersten Art wird die Stärke der Empfindung bei gleichem Reiz festgestellt.

Man untersucht, ob ein Gegenstand von niederer Temperatur sehr kalt oder nur kühl empfunden wird. Im ersten Falle ist die Empfindlichkeit für Kälte groß, im zweiten Falle klein.

Aus den Untersuchungen von Goldscheider geht hervor, daß die Empfindlichkeit für Kälte an den einzelnen Teilen des Körpers recht verschieden ist, am kleinsten ist sie an Teilen des behaarten Kopfes und der Fußsohle, die größte Empfindlichkeit zeigt sich in einer gürtelförmigen Region in der Mitte des Rumpfes.

Die zweite Methode zur Beurteilung der Empfindlichkeit besteht in der Ermittlung der Schwelle. Dabei wird von einer Substanz, etwa von Wasser, die höchste an einem bestimmten Körperteil gerade als Kälte empfundene Temperatur festgestellt.

Eulenburg verfertigte zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat. Derselbe besteht aus zwei Thermometern, denen verschiedene Temperatur gegeben werden kann. Der eine der Thermometer hatte eine Temperatur wie die Haut, der andere wurde so lange abgekühlt, bis deutliche Kälteempfindung auftrat. Bei Hauttemperaturen von 23 bis 33° C lagen die Schwellenwerte 0,2 bis 1,1° C unter der Hauttemperatur.

Die dritte Art der Untersuchung wurde so ausgeführt, daß man zwei Temperaturen, die nahe beisammen liegen, auf die Haut einwirken läßt und den eben wahrnehmbaren Temperaturunterschied ermittelt. Derselbe wird am besten wahrgenommen, wenn die Reize schnell nacheinander erfolgen. Bei gleichzeitiger Reizung tritt gegenseitige Störung ein.

Bei Eintauchen der Hand in Wasser von verschiedener Temperatur konnte Weber einen Unterschied von $1/5$ oder sogar $1/6$ Grad R erkennen. Lindemann unterschied mit dem Endglied des Zeigefingers bei 10° C 0,9, bei 15° 0,4, bei 20° C 0,5° C. Nothnagel kam zu etwas abweichenden Ergebnissen. Nach ihm nimmt die Empfindlichkeit von 27 bis 14° C langsam und von 14 bis 7° schnell ab.

Kältepunkte. Wie die Berührung, so wird auch die Kälte nur von ganz bestimmten Punkten der Haut wahrgenommen. Blix war der erste, der diese Tatsache feststellen

konnte. Er reizte die Haut mit Induktionsströmen oberflächlich und möglichst punktförmig an zahlreichen Stellen; so oft ein Kältepunkt getroffen wurde, empfand man Kälte.

Um diese Punkte auch durch den adäquaten Reiz, d. h. Kälte zu erregen, bediente er sich einer hohlen Metallspitze, die durch strömendes Wasser auf niederer Temperatur erhalten wurde. Noch einfacher lassen sich die Kältepunkte aufsuchen mit einem größeren zugespitzten Metallstück, etwa einem abgekühlten Lötkolben.

Fast gleichzeitig mit diesem und unabhängig von ihm kam Goldscheider zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

Bei jeder Empfindung tritt eine gewisse Irradiation auf, indem die fast punktförmig gereizte Stelle als kleine Scheibe erscheint. Die Kältepunkte sind zwar, wie erwähnt, mechanisch und elektrisch reizbar; jedoch unempfindlich für schwache Tastreize und analgetisch sogar für Temperaturschmerz. Die Schwelle ist für die einzelnen Kältepunkte verschieden.

Beim Erwachsenen entfallen nach Sommer auf einen qcm Haut 6 bis 23, im Durchschnitt 12 bis 13 Kältepunkte. Danach läßt sich die Anzahl der an der ganzen Körperoberfläche vorhandenen auf etwa 250 000 berechnen. Die Verteilung der Kältepunkte über den ganzen Körper ist auf Figur 14 nach den Angaben von Sommer dargestellt.

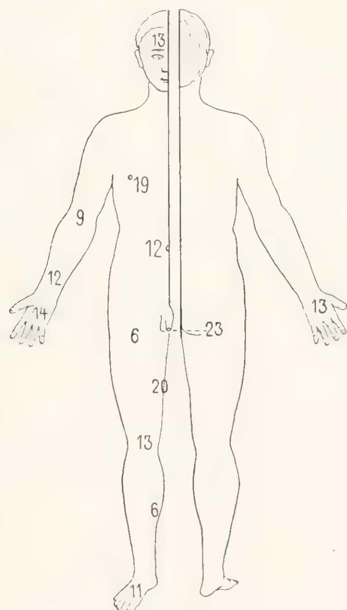


Fig. 14. Die Zahlen bedeuten die im Quadratzentimeter Haut enthaltenen Kältepunkte.

Verlauf der Empfindung. Die Kälteempfindung tritt nach der Reizung eines Kältepunktes lebhaft auf und erreicht auch früh ihr Maximum.

Dessoir, der kalte Tropfen auf die Haut fallen ließ, beobachtete eine kleine Pause zwischen dem Auftreten der Berührungs- und der Kälteempfindung. Wird der Reiz entfernt, dann dauert die Kälteempfindung noch einige Zeit an.

Diese Nachwirkung ist um so ausgesprochener, je stärker die auf die Haut wirkende Kälte war und je länger die Wärmeentziehung dauerte.

Verschmelzung von Kältereizen. Das langsame Abklingen der Kälteempfindung bedingt es wohl auch, daß die Verschmelzung von nacheinander erfolgenden Kältereizen bei viel kleinerer Frequenz erfolgt als die von Berührungsempfindungen.

Kältereize, welche in gleichen zeitlichen Abständen auf die Volarseite des Unterarms einwirkten und bei denen der Reiz ebensolange dauerte wie das reizfreie Intervall, verschmolzen bei den Untersuchungen von Basler, wenn die Reize und Pausen 0,26 Sekunden betrugen. Für die Verschmelzung war nur die Größe des reizfreien Intervalls maßgebend, nicht etwa die Länge der ganzen aus Reiz und reizfreiem Intervall bestehenden Periode, wie dies bei Verschmelzung von Lichtreizen der Fall ist.

Einfluß der Größe der gereizten Fläche. Je größer die gereizte Fläche ist, um so größer ist bei gleich bleibender Temperatur die Kälteempfindung. Wenn man deshalb einen Finger in Wasser von 17° C steckt, so scheint es weniger kalt als Wasser von 19° C, in das die ganze Hand eingetaucht wird (E. H. Weber).

Erreicht der abgekühlte Bezirk der Haut eine einigermaßen größere Ausbreitung, dann kommt eine besondere reflektorisch ausgelöste Reaktion der Haut hinzu, die darin besteht, daß sich die Körperhärchen infolge Kontraktion der zugehörigen glatten Muskeln (Arrectores pilorum) aufrichten. Dadurch bekommt die betreffende Stelle Aehnlichkeit mit einer gerupften Gans, weshalb dieser Zustand im Volksmund als Gänsehaut bezeichnet wird. Gleichzeitig tritt ein allgemeines Unbehagen auf, das mit Zittern verbunden ist und als Kälteschauer bezeichnet wird. Aber auch ohne Eintreten dieser Reaktion ist, wenn die Abkühlung sich auf größere Flächen erstreckt, die Gefühlsbetonung in der Regel eine unangenehme.

Adaptation. Wenn die Haut einige Zeit erwärmt wird, dann empfindet man eine Temperatur als kalt, welche uns unter anderen Umständen indifferent oder gar warm erscheinen würde. Diese Fähigkeit der kälteempfindlichen Apparate, sich einer neuen Temperatur anzupassen, wird wie die analoge Erscheinung im Gebiet des Gesichtsinnes als Adaptation bezeichnet.

Wie sehr die Empfindung abhängig ist vom Adaptationszustand der Haut, läßt sich am besten durch einen einfachen Versuch zeigen. Steckt man die linke Hand in ein größeres Gefäß mit

Wasser, das eine Temperatur von 25° C hat und die rechte gleichzeitig in Wasser von 35° und bringt man nach 20 bis 30 Sekunden beide Hände in Wasser von mittlerer Temperatur (30° C), dann empfindet die linke Hand das Wasser deutlich warm, die rechte deutlich kalt.

Daß wir an unbekleideten Körperteilen, die doch viel mehr abgekühlt werden als bekleidete, keine Kälteempfindung haben, hängt zum Teil mit der Aenderung des Adaptationszustandes zusammen, zum Teil aber auch mit dauernden Veränderungen in der Blutzirkulation, Sekretion usw. (Hering). Das Anpassungsvermögen hat aber, wie Hering betont, bestimmte Grenzen, denn wenn die Temperatur zu niedrig ist, empfinden wir dauernd kühl, namentlich an den Händen und Füßen.

Die Erscheinungen der Adaptation lassen sich auch als Sukzessivkontrast bezeichnen. Daß jedoch im Gebiet des Wärme- und Kältesinns auch Simultankontrast zu beobachten ist, geht aus Versuchen von v. Tschermak hervor.

Die Raumwahrnehmung für Kälteempfindungen soll verhältnismäßig recht gut sein. Nach Klug ist die Simultanschwelle für stärkere Reize, also niedrige Temperaturen, kleiner als bei schwachen Erregungen. Bei gleichzeitiger isolierter Reizung zweier benachbarter Kältepunkte soll es nach Goldscheider mitunter möglich sein, die beiden Reize zu empfinden.

Inadäquate Reizung. Die Sinnesapparate für Kälteempfindung lassen sich auch durch andere Reize als die Kälte in Erregung versetzen. So antworten sie auch auf elektrische und mechanische Reizung mit Kälteempfindung. Chemisch läßt sich Kältegefühl durch Pfefferminzöl an der Mundschleimhaut, oder durch den darin enthaltenen Kampfer, das Menthol, sogar an der äußeren Haut hervorrufen.

Das Merkwürdigste ist jedoch, daß Kältepunkte sich auch durch Wärme reizen lassen (paradoxe Kälteempfindung). Um dieselbe bei flächenhafter Reizung hervorzurufen, bedient man sich am besten der von Thunberg angegebenen Erregung mit heißen Silberlamellen (s. S. 257).

Anatomische Grundlagen. Es gibt Gebiete der Haut, wo Druckempfindung fehlt, aber Kältesensation vorkommt, das sind die Konjunktiva und die Glans Penis. In dem Randteile der Konjunktiva fehlt auch die Wärmeempfindung. Es liegt also nahe, neben anderen Apparaten auch Organe für Kälteempfindung verantwortlich zu machen, welche an diesen Stellen vorkommen, die Endkolben Krauses, die gerade in den für Wärme unempfindlichen Teilen in großer Menge auftreten. Die Kälteorgane liegen wahrscheinlich oberflächlicher als die Wärme- und tiefer als Schmerzorgane. Dafür spricht, daß bei chemischer Reizung der Haut, wie Alrutz feststellen konnte, zuerst Kälte-, dann Wärmeempfindung auftritt. Thunberg fand, daß auch thermische Reizungen, die vorwiegend die oberflächlichen Schichten der Haut treffen, Kälteempfindung, solche, welche mehr in die Tiefe dringen, Wärmeempfindung auslösen.

Theorien. Die beiden wichtigsten Theorien über das Zustandekommen der Kälteempfindung, die Webersche und Heringsche, stammen aus einer Zeit, in der man noch nichts von gesonderten Organen für die Wahrnehmung von Wärme und von Kälte wußte. Sie lassen sich aber mit geringer Umänderung auch auf jeden einzelnen der beiden Temperatursinne anwenden.

Nach der Weberschen Theorie wird Kälte wahrgenommen, solange eine Abnahme der Hauttemperatur erfolgt, ist aber ein stationärer Zustand eingetreten, hört auch die Kälteempfindung auf. Gegen diese Theorie führt Hering einen von Weber selbst beschriebenen Versuch an. Wenn man die Stirn etwa eine halbe Minute lang mit einem stark abgekühlten Metallstab berührt und den Stab dann entfernt, so empfindet man nachher noch ungefähr 20 Sekunden lang Kälte. In Wirklichkeit erwärmt sich jetzt die Haut und wir müßten deshalb Wärme empfinden.

Nach Hering ist die Eigentemperatur der Kälteapparate das Bestimmende. Die in dem Wärmestrom eingeschalteten Sinnesapparate haben eine bestimmte Temperatur, die Nullpunktstemperatur. Der Name soll besagen, daß wir dabei keine Kälteempfindung haben. Eine solche ist nur vorhanden, wenn die Eigentemperatur der kälteempfindlichen Elemente von der Nullpunktstemperatur abweicht, und zwar ist die Kälteempfindung um so größer, je verschiedener die neue Temperatur von der Nullpunktstemperatur ist. Die Temperatur eines kälteempfindlichen Apparates sinkt, sobald nach außen mehr Wärme abgegeben als von innen zugeführt wird. Die Kälteapparate können sich aber bei gleicher Wärmeabgabe nach außen auch durch Verengerung der Blutgefäße abkühlen. Die Empfindung ist in beiden Fällen die gleiche.

Nach der Theorie von Vierordt, die der Vollständigkeit halber in aller Kürze erwähnt sei, hängt die Art der Empfindung von der Richtung des Wärmestromes ab. Strömt die Wärme von innen nach außen, dann empfinden wir Kälte, umgekehrt Wärme.

III. Wärmesinn.

Wärmegefühl tritt auf, sobald der Haut weniger Wärme entzogen wird als durch die uns gewöhnlich umgebende Luft. Daß ein Körper sich warm anfühlt, wenn seine Temperatur höher ist als diejenige der äußersten Hautschicht, ist selbstverständlich, denn in diesem Falle geht von dem berührenden Objekte die Wärme in die Haut über und es findet eine Erwärmung der Haut

von außen her statt. Die Wärmeempfindung ist dann um so stärker, je größer die äußere Leitfähigkeit zwischen diesem Objekt und der Haut ist.

Aber es kann auch ein Objekt warm erscheinen, das kälter ist als die Haut. Dies ist stets dann der Fall, wenn das Objekt der Haut zwar Wärme entzieht, aber in geringerem Maße als das uns normalerweise umgebende Medium, die Luft. Ein Gegenstand, der kälter ist als die äußerste Hautschicht, wird um so eher als warm erscheinen, je geringer die äußere Leitfähigkeit zwischen der Haut und diesem Objekt ist.

Verteilung über den ganzen Körper. Die Fähigkeit Wärme zu fühlen, erstreckt sich, wie auch die Kälteempfindlichkeit, auf die gesamte äußere Haut, den äußeren Gehörgang, die Mund- und Rachenhöhle, die Nasenhöhle, den Kehlkopf und den After. Vollständig frei von Wärmeempfindung sind alle inneren Teile des Körpers mit Ausnahme der Speiseröhre und vielleicht zum Teil des Magens, desgleichen fehlt sie vollkommen im Randteile der Konjunktiva.

Die Empfindlichkeit für Wärme wurde in der gleichen Weise wie die für Kälte untersucht. Im großen ganzen ist kein bedeutender Unterschied in der Empfindlichkeit für Wärme und Kälte an den verschiedenen Körperteilen festzustellen, wenn auch an einzelnen Teilen gewisse Abweichungen vorkommen. Auffallend ist die geringe Wärmeempfindlichkeit der unteren Extremität und der Fingerspitzen. Um stets bei dem gleichen Adaptationszustand zu arbeiten, erwärmte Alrutz vor der Untersuchung die betreffende Hautstelle auf 32°C. Verress stellte die Wärmeschwelle fest, indem er von der Indifferenztemperatur aus die Temperatur so lange erhöhte bis deutliches Wärmegefühl auftrat. Dabei fand er den Rumpf empfindlicher als die Extremitäten. Die lateralen Teile der Glieder waren weniger empfindlich als die medialen. Sorgfältige Beobachtungen, die sich auf den ganzen Körper erstreckten, wurden von Elo und Nikula ausgeführt. Auch für die Schwellenwerte läßt sich keine allgemeine Regel über die Verteilung auf den ganzen Körper aufstellen, eine Auffassung, zu der auch Verress gelangte.

Um den Schwellenwert als Wärmemenge ausgedrückt zu messen, führte Thunberg eine originelle Methode ein. Verschieden dicke Silberplättchen von 4 qcm Fläche werden auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Die Nummern, mit denen sie bezeichnet werden, geben das Gewicht pro Quadratzentimeter an. Ein derartiges Plättchen gibt seine Wärme schnell an die Haut ab, und da die darin enthaltene Wärmemenge bei gleicher Temperatur von dem Gewicht des Plättchens abhängt, so kann man daraus die Schwelle für die Wärmemenge ermitteln. Nach Thunbergs Methode führte Zwaardemaker Untersuchungen aus und fand als Schwellenwert für den Quadratzentimeter 70 mg Kalorien.

Die Unterschiedsempfindlichkeit wird gemessen an der kleinsten noch erkennbaren Temperaturdifferenz zweier verschieden warmer Objekte von gleicher Substanz und gleicher Größe.

Weber steckte die Hand in Wasser von einer bestimmten und hierauf in ein solches von etwas höherer Temperatur und konnte bei großer Aufmerksamkeit einen Unterschied von $^1/_5$ bis $^1/_6$° R (= 0,25 bis 0,21° C) erkennen.

Die meisten Menschen nehmen nach Weber eine Differenz von $^2/_5$° R (= 0,5° C) mit größter Sicherheit wahr. Ob diese Empfindlichkeit bei allen Temperaturen die gleiche ist, darüber gehen die Angaben noch auseinander.

Wärmepunkte. Auch die Wärmeempfindung ist an ganz bestimmte Stellen geknüpft, die Wärmepunkte.

Sie wurden, wie die übrigen Sinnespunkte der Haut, zuerst von Blix und Goldscheider nachgewiesen. Das Auffinden ist aber beträchtlich schwieriger als das der anderen Hautpunkte. Bei Reizung der Wärmepunkte findet eine größere Irradiation statt als bei Kältepunkten. Sie sind durch Wärme und außerdem durch dieselben inadäquaten Reize erregbar wie die übrigen Sinnespunkte.

Beim Erwachsenen sollen auf einen Quadratzentimeter nur 0 bis 3 Wärmepunkte kommen. Daraus lassen sich für den ganzen Körper 30 000 Wärmepunkte berechnen. Die Verteilung geht aus Figur 15 hervor,

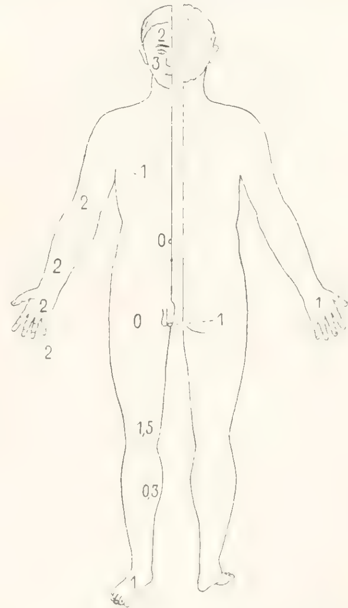


Fig. 15. Verteilung der Wärmepunkte. Die Zahlen bedeuten die Anzahl Wärmepunkte, welche im Quadratzentimeter Hautfläche enthalten sind.

die nach den Angaben von Sommer gezeichnet ist. Es gibt bis 1 qcm große Flächen, an denen weder Kälte- noch Wärmepunkte vorhanden sind.

Verlauf der Empfindung. Die Wärmeempfindung nimmt nach der Reizung langsamer zu und erreicht auch später ihr Maximum als die Kälteempfindung. Sie überdauert auch den Reiz ziemlich lange und zwar um so länger je stärker die Erregung war. Am längsten soll die Nachwirkung an den medialen Flächen der Extremitäten und den lateralen Flächen des Rumpfes sein.

Mit dem trägen Verlauf der Wärmeempfindung hängt es auch zusammen, daß nacheinander erfolgende Wärmereize schon bei einer längeren dazwischen liegenden Pause verschmelzen als Kältereize. Die größte Pause, bei der an der Volarfläche des Armes die Verschmelzung eintrat, war 0,75 Sekunden lang.

Der abweichende Verlauf der Empfindungen von Berührung, Kälte und Wärme hat auch eine Verschiedenheit der Reaktionszeit zur Folge. Unter Reaktionszeit versteht man die Zeit, welche verstreicht zwischen dem Einsetzen eines Reizes und der darauf erfolgenden willkürlichen Bewegung. So betrug z. B. nach v. Vintschgau und Steinach die Reaktionszeit für Berührung 0,119, für Kälte 0,160 und für Wärme 0,166 Sek.

Abhängigkeit der Empfindung von verschiedenen Umständen. Die Schnelligkeit, mit der der Reiz zunimmt, soll nach Verress von ziemlich untergeordneter Bedeutung sein. Die Schwelle für den Wärmeschmerz liegt dagegen um so tiefer, je schneller die Temperaturzunahme erfolgt.

Wie die Kälte- so ist auch die Wärmeempfindung in hohem Maße von der Größe der gereizten Fläche abhängig. So erscheint Wasser von 37° C, in das man die ganze Hand taucht, wärmer als solches von 40° C, in das nur ein Finger gesteckt wird.

Je dicker die Epidermis einer Hautstelle ist, um so später tritt die Wärmeempfindung auf. Ebenso erniedrigt künstliche Verdünnung der Haut durch Blasenpflaster die Schwelle.

Adaptation. Auch der Wärmesinn besitzt Adaptationsvermögen, d. h. die Fähigkeit, sich für verschiedene Temperaturen einzustellen. Es gilt in dieser Beziehung alles, was über die Adaptation für Kälte gesagt wurde (s. S. 255). Die Adaptation hat ebenso wie die für Kälte ihre Grenzen, doch ist ihre Breite recht ansehnlich. Thunberg beobachtete eine Adaptationsbreite von 28° C.

Das Adaptationsvermögen gibt sich aber bei starker Abkühlung nur an der Verschiebung der Schwelle zu erkennen, nicht an der Stärke der Empfindung. Kühlt man z. B. die Haut intensiv ab, etwa dadurch, daß man einen Finger eine Minute lang in Wasser von 10° C steckt, und bringt diesen Finger nachher in eine Temperatur, die wenig höher liegt, so empfindet der abgekühlte Finger dieselbe als warm; der entsprechende Finger der anderen Hand, welcher in der Luft war, hält sie für kalt. Wird aber der Versuch so ausgeführt, daß man den abgekühlten und den normalen Finger gleichzeitig in Wasser steckt, das dem nicht abgekühlten gerade warm erscheint, welches also eine Temperatur von etwa 34° C hat, dann wird das Wasser mit dem normalen Finger als wärmer empfunden als mit dem abgekühlten, trotzdem für den letzteren die Schwelle tiefer liegt.

Die Simultanschwelle für Wärmereize soll wie die für Kälte um so kleiner sein, je stärker die Erregung ist. Aber zwei Wärmereize müssen, um deutlich als getrennt erkannt zu werden, weiter auseinander liegen als Kältereize.

Die Hitzeempfindung kommt nach Alrutz dadurch zustande, daß gleichzeitig Wärme- und Kältepunkte erregt werden, bei letzteren handelt es sich natürlich um paradoxe Kälteempfindung.

Paradoxe Wärmeempfindung ist unter normalen Verhältnissen nicht oder jedenfalls nur schwer nachweisbar. Bei Rückenmarkskranken wurde sie jedoch von Strümpell gleichzeitig mit der paradoxen Kälteempfindung beobachtet.

Anatomische Grundlagen. Ueber die relative Lage der Wärmeorgane zu den übrigen Sinnesorganen läßt sich annehmen, daß sie am tiefsten unter der Hautoberfläche liegen. Dafür spricht, daß die Wärmepunkte durch den adäquaten Reiz weit langsamer in Erregung versetzt werden als die Kältepunkte. Bei Reizung mit Induktionsströmen fällt aber dieser Unterschied weg. Auch die längere Reaktionszeit, sowie die Tatsache, daß sich die Wärmepunkte weniger leicht isoliert reizen lassen, spricht für die tiefere Lage. v. Frey hält es für möglich, daß die Ruffinischen Endapparate (Fig. 16) die Wärmeempfindung vermitteln.

Theorien. Wie die Kälteapparate so sind auch die Wärmeorgane einem von außen und innen wirkenden Temperatureinfluß ausgesetzt.

Die Webersche Theorie nimmt an, daß die Erwärmung der in der Haut liegenden Organe als Wärme gefühlt wird. Ist ein stationärer Zustand eingetreten, hört diese Empfindung auf.

Die Heringsche Theorie dagegen besagt, daß eine Wärmeempfindung auftritt, sobald die Temperatur der wärmeperzipierenden Elemente höher ist als ihre normale Temperatur, die Nullpunktstemperatur. Diese Wärmeempfindung besteht so lange fort, bis die Apparate wieder die Nullpunktstemperatur angenommen haben.

IV. Hautschmerz.

Auch für den Hautschmerz besitzt die Körperoberfläche gewisse Punkte, welche bei Reizung mit Schmerzempfindung reagieren.

Der erste, der eng umschriebene Schmerzpunkte feststellte und diese Punkte auch als alleinige Grundlage des Schmerzsinnes auffaßte, war v. Frey. Zum Aufsuchen der Schmerzpunkte tastet man die Haut mit Borsten (am besten mit zugespitzten Pferdehaaren) ab, die stärker sind als zur Reizung der Tastpunkte nötig ist (über 200 g/mm). Am besten ist es, wenn man große Zwischenfelder zwischen den Tastpunkten auswählt und die Haut gründlich befeuchtet. Sehr leicht lassen sich auch die Schmerzpunkte durch elektrische Reizung feststellen. Die Lokalisation ist schlecht, wenigstens an der Cornea.

v. Frey fand am Handrücken auf der Fläche von 12,5 qmm 2 Druckpunkte und 16 Schmerzpunkte. Auf den Quadratzentimeter fallen demnach 100 bis 200 Schmerzpunkte. Berechnet man diese auf die ganze Körperoberfläche, so ergeben sich 2 bis 4 Millionen. An der Konjunktiva sind nach v. Frey in 29 qmm 35 Schmerz- und 10 Kältepunkte enthalten. Die Verteilung der Schmerzpunkte und ihre Beziehung zu den Tastpunkten ist aus Figur 17 ersichtlich.

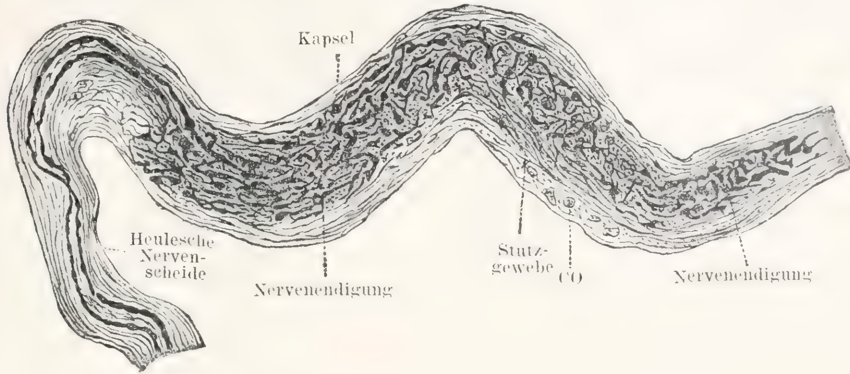


Fig. 16. Ruffinisches Körperchen. Nach Luciani.

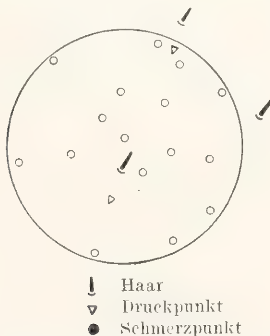


Fig. 17. Lage der Schmerzpunkte am Handrücken. Nach v. Frey. 8fach vergrößert.

Schmerzschwellen. Die Punktschwellen für Schmerz sind im Gegensatz zu denen der Tastpunkte (vgl. S. 248) lediglich von dem Druck und nicht von der Größe der gereizten Fläche abhängig. Die Schwellenwerte für Schmerzpunkte sind je nach der Körperstelle sehr verschieden.

Natürlich läßt sich auch die Schwelle für großflächige Reize bestimmen. Die dazu verfertigten Apparate werden als Algesimeter bezeichnet. Bei Flächen zwischen 3,5 und 12,6 qmm betrug die Schwelle für den Schmerz 2 Atmosphären, die für Berührung 0,002 Atmosphären (v. Frey). Bei Reizung größerer Flächen ist demnach die Empfindlichkeit der Schmerzapparate 1000mal so schlecht wie die der Druckorgane.

Durch Abkühlung, Spannung und Reiben wird die Schwelle für Schmerz erhöht; Uebung und Aufmerksamkeit sollen sie dagegen herabdrücken.

Die Summation der Empfindung besteht darin, daß eine Reihe von unterschwelligen Reizen als Schmerz gefühlt werden kann. Richet reizte mit einem Induktionsschlag, der keine Schmerzempfindung verursachte. Ließ er aber eine Reihe solcher Schläge nacheinander auf die Haut wirken, konnten sie eine sehr schmerzhafte Empfindung verursachen.

Einteilung nach Art der Reizung. Der Schmerzsinn unterscheidet sich von den anderen Hautsinnen durch die Art, wie er zustandekommt. Er wird nämlich in gleicher Weise durch mechanische, thermische, chemische und elektrische Reize ausgelöst. Hier läßt es sich also nicht von einem adäquaten Reiz sprechen wie bei den übrigen Empfindungen, denn der Schmerz wird hervorgerufen durch alle möglichen Einwirkungen, vorausgesetzt, daß sie eine gewisse Größe übersteigen.

Man kann den Schmerz deshalb nach der Art des ihn auslösenden Reizes einteilen. Ueber den durch mechanische Reize ausgelösten Schmerz braucht nichts mehr gesagt zu werden, denn das bisher Mitgeteilte bezog sich lediglich auf mechanische Reizung.

Kälteschmerz. Die Kältereize können

zwei Arten von Schmerz hervorrufen, nämlich oberflächlichen, ätzenden und tiefen, dumpfen Schmerz. Sehr kaltes Metall bedingt oberflächlichen, scharfen, stechenden, Schnee von einigen Minusgraden tiefen, bohrenden Schmerz (Alrutz).

Wärmeschmerz. Um Wärmeschmerz hervorzurufen, bediente sich Thunberg seiner auf 100° C erwärmten Reizlamellen, die auf eine Hautstelle gelegt wurden, welche auf 10° abgekühlt war. Steigt man mit der Nummer allmählich an, dann tritt vor der Wärmeempfindung eine scharfe stechende Schmerzempfindung auf. Die kleinste auf einen Quadratzentimeter Haut wirkende Wärmemenge, welche Schmerz verursacht, liegt zwischen 167,40 und 223,9 mg-Kalorien. An Stellen mit dicker Haut konnte der Wert aber bis zu 3920 mg-Kalorien steigen.

Chemischer Schmerz. Bei Bestreichen der Zungenspitze und der äußeren Haut mit Chloroform tritt nach Alrutz neben einer Temperaturempfindung ätzendes Gefühl auf. Streichen der Haut mit einem Mentholstift bedingt neben der Kälteempfindung ätzenden Schmerz. Grützner brachte verschiedene Salzlösungen auf eine kleine Wunde und ermittelte die Zeit, nach welcher die Schmerzempfindung auftrat.

Elektrischer Schmerz. Als elektrischer Schmerz kann endlich die nach starker elektrischer Reizung auftretende Empfindung bezeichnet werden. Für ihn findet man an allen Hautstellen die gleiche Schwelle, wenn man die Verschiedenheit des Hautwiderstandes berücksichtigt. Bei elektrischer Reizung liegen die Schwellen für Schmerzpunkte häufig niedriger als für Tastpunkte.

Reflexschmerzen werden solche Schmerzen genannt, deren Ursache nicht an der Stelle liegt, wo sie gefühlt werden. Sie entstehen im Innern des Körpers, werden aber an die äußere Haut verlegt.

Verlauf der Empfindung. Bei Reizung einzelner Schmerzpunkte nimmt die Empfindung allmählich zu und erreicht nach ungefähr einer Sekunde das Maximum. Nach Aufhören des Reizes verschwindet die Sensation wieder nur allmählich. Im Zusammenhang damit ist bei rhythmischer Erregung eines Schmerzpunktes keine Intermittenz zu beobachten, wenn mehr als 5 Reize in der Sekunde gesetzt werden.

Auf dem trägen Verlauf der Empfindung beruht außerdem die von Goldscheider beschriebene Erscheinung, daß auf ein einfaches Druckgefühl nach einiger Zeit Schmerz folgt. Dieses Auseinandergehen der Empfindungen kann bei gewissen krankhaften Zuständen noch stärker hervortreten (Naunyn). Häufig läßt sich $^9/_{10}$ Sekunden nach einer momentan auftretenden, stechenden Sensation ein zweiter mehr juckender „verzögerter" Schmerz beobachten. Die verzögerte Schmerzempfindung ist aber an ganz bestimmte Schmerzpunkte gebunden. Manche Punkte geben augenblickliche, manche verzögerte Schmerzempfindung. Das Phänomen des momentanen und verzögerten Schmerzgefühles erklärt Thunberg damit, daß die erste Empfindung von der Reizung des Nervenstammes herrührt; nur die verzögerte soll auf Erregung des Endorganes beruhen.

Unter den Empfindungen, die als schmerzhaft bezeichnet werden, kann man verschiedene Qualitäten unterscheiden. So lassen sich der dumpfe, der stechende und ätzende Schmerz leicht trennen. Die verschiedenen Schmerzqualitäten sind von der Beschaffenheit des Reizes abhängig.

Eine Qualität verdient besondere Besprechung, die Juckempfindung. Sie wird häufig fälschlich mit dem Kitzel zusammengeworfen. Der spezifische Reiz besteht offenbar in dem Eindringen einer feinen Spitze durch die Epidermis (Insektenstiche, Pflanzenhaare). Man kann auch experimentell durch Einstechen einer feinen Nadel (Spitzenfläche 0,001 qmm) bei 1 g Belastung Juckempfindung hervorrufen (Alrutz). Weiterhin kann Juckempfindung verursacht werden durch gewisse Substanzen, mit denen die Haut bestrichen wird.

Durch Kombination der erwähnten Schmerzqualitäten unter sich und mit anderen Hautsinnesmodalitäten kommen dann die verschiedenen Empfindungen zustande. So bedingt eine gleichzeitige Wärme- und Schmerzempfindung das Gefühl von Brennen. Klopfende Schmerzen, die für Entzündungen so typisch sind, entstehen durch Wechseln der Intensität.

Anatomische Grundlagen. Daß beim Zustandekommen des Hautschmerzes wirklich die Nervenenden gereizt werden und nicht die Aeste selbst, dafür spricht der Umstand, daß die Empfindung so lange anhält, wie der Reiz, was bei Erregung des Nerven selbst nicht der Fall ist. Aus der Tatsache, daß durch Reize, die hauptsächlich die oberen Teile der Haut treffen, ein stechender Schmerz entsteht, läßt sich schließen, daß diejenigen Apparate, welche den stechenden Schmerz vermitteln, oberflächlicher liegen. Näher an der Hautoberfläche als die anderen Sinnesapparate liegen aber nur die intraepithelialen freien Nervenendigungen (Fig. 18). Es läßt sich also mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese freien Endigungen die Schmerzapparate sind, um so mehr als sie auch in der Cornea vorkommen, wo nur Schmerzempfindlichkeit vorhanden ist.

Ein gewisses Bedenken gegen die Annahme daß starke Temperaturreize durch Erregung derselben Elemente Schmerz bedingen, wie mechanische Reize, könnte dadurch entstehen, daß es Fälle von Syringomyelie gibt, bei denen Analgesie gegen Temperaturreize besteht, während sich die gleiche Körperstelle gegen Stechen und Kneifen ganz normal verhält. Ebenso gibt es Fälle, bei denen das Umgekehrte vorkommt.

Tiefer Hautschmerz. Höchst wahrscheinlich kann auch in der Tiefe der Körperbedeckungen Schmerz zustande kommen. Dabei handelt es sich um dumpfe Empfindungen.

Sehr schön läßt sich der Unterschied von oberflächlichem und tiefem Schmerz bei mechanischer Erregung zeigen. Hebt man eine kleine Hautfalte auf und kneift diese zwischen den Fingern, dann bekommt man eine stechende Schmerzempfindung. Macht man das gleiche mit einer großen Falte, fühlt man zuerst einen dumpfen Schmerz. Daraus geht auch hervor, daß die tief liegenden Schmerzorgane eine niedrigere Schwelle besitzen als die oberflächlichen, denn sonst müßte sich die Stichempfindung einmischen.

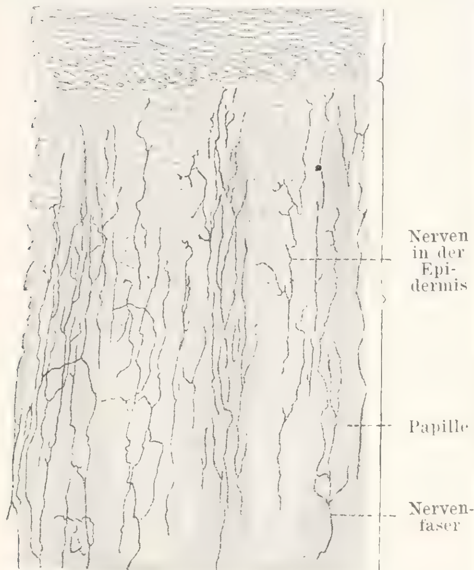


Fig. 18. Freie Nervenendigungen, Fußballen der Katze. 75mal vergrößert. Nach Böhm und Davidoff.

Wenn auch noch keine volle Sicherheit darüber herrscht, an welche perzipierenden Elemente jeder der 4 Hautsinne gebunden ist, so besteht darüber jedenfalls kein Zweifel mehr, daß jeder Sinn seine eigenen Organe besitzt, daß also nicht, wie man früher glaubte, das gleiche Sinneswerkzeug die Empfindungen von Berührung und Wärme vermitteln kann. Aus jedem perzipierenden Apparat der Haut entspringt mindestens eine Nervenfaser, welche durch den peripheren Nerven und die hintere Wurzel schließlich in das Rückenmark gelangt.

Man sollte nun denken, daß die Zahl der Nervenfasern in den hinteren Wurzeln beträchtlich größer ist als die Anzahl der Sinnespunkte. Denn darunter sind ja auch viele Fasern, die aus den Eingeweiden stammen. Ingbert hat sämtliche sensiblen Nervenfasern des Körpers mit Ausnahme derjenigen, die aus dem Kopfe stammen, gezählt und bei dieser Zählung ergaben sich rund eine Million. Die sämtlichen perzipierenden Organe der Körperhaut mit Ausschluß des Kopfes lassen sich aber auf ungefähr 3 Millionen schätzen. Es besteht also ein Mißverhältnis zwischen den Apparaten und den Nervenfasern.

Die Wärme-, Kälte- und Schmerzfasern endigen nach ihrem Eintritt in das Rückenmark wahrscheinlich in den Ganglienzellen des Hinterhornes. Von da aus geht eine Verbindung durch die graue Substanz nach der anderen Seite und steigt in den Gowerschen Strängen in die Höhe. Den gleichen Verlauf hat auch ein Teil der Fasern für Berührungsempfindung. Der andere vielleicht größere Teil der Berührungsfasern steigt gleich nach dem Eintritt durch die hintere Wurzel in den Gollschen und Burdachschen Strängen in die Höhe.

Literatur. *I. Zusammenfassende Darstellungen:* **M. v. Frey,** *Untersuchungen über die Sinnesfunktionen der menschlichen Haut. Abh. d. Sächs. Gesellsch. d. Wiss., Bd.* 40, *Math. phys. Cl., Bd.* 23, *S. 169, 1897.* — **Derselbe.** *Die sensorischen Funktionen der Haut und der Bewegungsorgane. Tiegerstedts Handbuch der physiolog. Methodik, Bd.* 3, *Abt. I, S. 1. Leipzig 1910.* — **O. Funke,** *Der Tastsinn und die Gemeingefühle. Hermanns Handb. d. Physiol., Bd.* 3, *II, S. 289, 1880.* — **V. Henri,** *Ueber die Raumwahrnehmungen des Tastsinnes. Berlin 1898.* — **E. Hering,** *Der Temperatursinn. Hermanns Handbuch der Physiol, Bd.* 3, *II, S. 415. 1880.* — **L. Luciani,** *Physiologie des Menschen. Bd.* 4, *S. 1. Die Sinne der Haut. Jena 1911.* — **G. Meissner,** *Beiträge z. Anat. u. Physiol. der Haut. Leipzig 1853.* — **T. Thunberg,** *Physiologie der Druck-, Temperatur- und Schmerzempfindungen. Nagels Handbuch der Physiol., Bd.* 3, *S. 646. Braunschweig 1905; und Ergänzungsband S. 113, 1910.* — **E. H. Weber,** *Der Tastsinn und das Gemeingefühl. Wagners Handwörterbuch der Physiol., Bd.* 3, *II, S. 481. Braunschweig 1846.* — *II. Einige neuere und deshalb in den zusammenfassenden Werken noch wenig berücksichtigte Arbeiten:* **S. Alrutz,** *Skandinavisches Archiv, Bd.* 17, *S. 86, 1905;* 18, *S. 1 und 166, 1906;* 20, *S. 371, 1908;* 21, *S. 237, 1909. Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinn., I. Abt., Bd.* 47, *259, 1908.* — **G. F. Arps,** *Wundts Psychologische Studien, Bd.* 4, *S. 431, 1909.* — **A. Basler,** *Pflügers Archiv, Bd.* 132, *494, 1910;* 136, *368, 1910;* 143, *230, 1911;* 147, *375, 1912;* 148, *311, 1912.* — **M. Buch,** *Archiv für [Anatomie und] Physiologie, 1909, S. 1.* — **J. Elo** und **A. Nikula,** *Skandinavisches Archiv für Physiologie, Bd.* 24, *S. 226, 1911.* — **R. Ewald,** *Zeitschrift für Sinnesphysiologie, Bd.* 44, *S. 1, 1910.* — **M. v. Frey,** *Zeitschrift f. Biol. Bd.* 56, *537, 1911,* 56, *574, 1911 und Sitzungsber. d. Physik. med. Gesellsch. Würzburg 1911.* — **A. Goldscheider,** *Berliner klinische Wochenschrift, Bd.* 41, *S. 353, 1904.* — **Head,** *Brain, Bd.* 31, *S. 323, 1908.* — **K. Kassowitz und P. Schilder,** *Pflügers Archiv, Bd.* 122, *S. 119, 1908.* — **F. Kiesow,** *Zeitschrift für Psychologie und Physiologie der Sinne, Bd.* 35, *S. 234, 1904.* — **Siebrand,** *Zeitschrift für Sinnesphysiologie, Bd.* 45, *S. 204, 1911.* — **A. v. Tschermak,** *Pflügers Archiv, Bd.* 122, *98, 1908.*

A. Basler.

Haüy
René Just.

Geboren am 28. Februar 1743 zu St. Just im Departement Oise; gestorben am 3. Juni 1822 zu Paris. Er widmete sich zunächst dem geistlichen Stande; nach dem er aber durch Daubenton in die Mineralogie eingeführt worden war, machte er sich bald durch eine Reihe der wichtigsten Entdeckungen so bekannt, daß er bei der Errichtung des Instituts Mitglied desselben wurde. Während der Revolution war er im Gefängnis des Seminars St. Firmin vorübergehend in Haft gehalten, wurde aber auf Fürsprache wieder befreit. 1793 wurde er zum Mitglied der Kommission für Maße und Gewichte, 1794 zum Konservator des Cabinet des mines berufen. 1795 wurde er Lehrer der Physik an der Ecole normale, 1802 Professor der Mineralogie am Muséum d'Histoire naturelle. Bald darauf bekleidete er auch dieselbe Professur in der Faculté des sciences.

Haüy ist durch seine Arbeiten als der eigentliche Begründer der wissenschaftlichen Kristallographie zu bezeichnen. Er ist der Entdecker der Gesetze der Symmetrie und der Rationalität der Achsenabschnitte. Mit seiner Ableitung der verschiedenen Kristallformen verband er gleichzeitig eine atomistische Theorie über die Struktur der Kristalle und gelangte durch diese ebenfalls zu den gefundenen Gesetzen, indem er aus den ,,primitiven oder Kerngestalten" durch regelmäßige Subtraktion (Haüysche Dekreszenz) alle anderen ,,sekundären" Gestalten ableitete. Er bestimmte auch zuerst das elektrische Verhalten namentlich der pyroelektrischen Mineralien. Als Arbeiten, in denen seine wichtigsten Entdeckungen niedergelegt sind, sind zu nennen: Essai d'une théorie sur la structure des cristaux (1784). — Traité de minéralogie (4 Bde.; Paris 1802. Deutsch von Karsten und Weiß, Leipzig 1804 bis 1810). — Sur une loi de crystallisation appelée loi de symmetrie (Mém. du Mus. d'Hist. nat. 1815). — Traité des caractéres physiques des pierres précieuses (Paris 1817). — Traité de cristallographie (Paris 1822).

Literatur. *G. Cuvier, Éloge historique de Haüy, lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 2. juin 1823. — Nouvelle Biogr. générale (Hoefer) 23, 605. — Fr. v. Kobell, Geschichte der Mineralogie, S. 180 ff.*

K. Spangenberg.

Hebungen.

Vgl. den Artikel ,,Niveauverschiebungen".

Hedwig
Johann.

Geboren zu Kronstadt in Siebenbürgen am 8. Oktober 1730. Er studierte in Leipzig Arzneikunde und Botanik und erwarb dort 1759 die medizinische Doktorwürde. Da er, weil nicht in Oesterreich promoviert, in seiner Vaterstadt nicht zur ärztlichen Praxis zugelassen wurde, siedelte er nach Chemnitz als praktischer Arzt über. 1781 verlegte er seinen Wohnsitz nach Leipzig, wo er 1786 Arzt der Stadtkompagnie und außerordentlicher Professor der Arzneikunde an der Universität wurde. 1789 wurde er daselbst Professor der Botanik und Direktor des botanischen Gartens. Er starb am 18. Februar 1799 in Leipzig. — Hedwigs Bedeutung liegt in seinen Arbeiten über die Moose. Er beschrieb auf Grund sorgfältiger mikroskopischer Studien deren Sexualorgane, die er richtig als solche deutete und mit den Staubgefäßen und Fruchtknoten der höheren Pflanzen verglich, ferner die Paraphysen und gab dem Sporangium und den Sporen ihre Bezeichnungen. Ferner erkannte er die Mono- und Diklinie der Moose und die systematische Wichtigkeit des Peristoms, nach dessen Ausbildung er einen analytischen Schlüssel zur Bestimmung von 25 Laubmoosgattungen gab. Genannt seien das ,,Fundamentum historiae naturalis muscorum frondosorum" (Leipzig 1782, 2 Bde.) und die nach seinem Tode von Schwägrichen herausgegebenen ,,Species muscorum frondosorum etc." (Leipzig 1801. Mit 77 Tafeln). Weniger glücklich war er bei seinen pflanzenanatomischen Arbeiten, die vielfach irrige, vorgefaßte Meinungen erkennen lassen.

Literatur. *Sachs, Geschichte der Botanik, München 1875, S. 273. — J. Römer in Mikrokosmus II, 1908/09, S. 91—97.*

W. Ruhland.

Hefner-Alteneck
Friedrich von.

Geboren am 27. April 1845 in Aschaffenburg als Sohn des Kunst- und Kulturhistorikers Hefner-Alteneck, gestorben am 7. Januar 1904. Er studierte an den Polytechniken München und Zürich und war von 1867 an als Ingenieur bei Siemens und Halske tätig. Die Berliner Akademie ernannte ihn zu ihrem Mitglied. Die Elektrotechnik hat durch seine Erfindungen wesentliche Förderungen erfahren. 1873 konstruierte er den Trommelanker für Dynamomaschinen, 1879 die Differentialbogenlampe. Die von ihm 1884 erfundene Amylacetatlampe, als Hefnerlicht bekannt, wurde als Lichteinheit eingeführt.

E. Drude.

Heil- und Giftpflanzen.

1. Begriffsbestimmung. 2. Medizinisch wirksame chemische Stoffe. 3. Physiologische Wirkungen. 4. Pharmazeutische Verwendung. 5. Die wichtigeren Heil- und Giftpflanzen: a) Alkaloidhaltige Pflanzen; b) Glukoside füh-

rende Pflanzen; c) Pflanzen mit nicht glukosidischen Bitterstoffen; d) Schleimführende Pflanzen; e) Pflanzen mit Süßstoff; f) Pflanzen mit ätherischen Oelen; g) Harzhaltige Pflanzen; h) Pflanzen mit fetten Oelen; i) Gerbstoffpflanzen; k Pflanzen mit organischen Säuren.

1. **Begriffsbestimmung.** Heilpflanzen sind die in der Medizin auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften oder beim Volke infolge alter Ueberlieferung und praktischer Erfahrung zu Heilzwecken Verwendung findenden Gewächse. Es ist gleichgültig, ob die ganze Pflanze, Teile derselben oder die aus der Pflanze gewonnenen wirksamen chemischen Stoffe benutzt werden. Bei sehr vielen der in diesem Sinne zu nennenden Pflanzen (für Deutschland allein werden über 800 Heilpflanzen aufgeführt, Dragendorff gibt in dem Werke „Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten" über 12 700 Arten an, die Zahl wächst stetig mit der Erforschung der Sitten und Gebräuche fremder Völker) wird die Heilkraft übertrieben, bei manchen ist sie sehr fraglich oder doch nicht erwiesen, bei anderen sehr unwahrscheinlich. Die moderne Medizin erkennt auf Grund pharmakologischer Forschung nur solche Heilpflanzen an, deren Wirkung teils durch Erfahrung am Krankenbette, teils durch eingehende Tierversuche unzweifelhaft festgestellt ist. Infolgedessen ist die Zahl der in der neueren Medizin benutzten und in den derzeitigen Arzneibüchern aufgenommenen Heilpflanzen, der sogenannten offizinellen Pflanzen, gegen früher eine verhältnismäßig geringe. Selbst von diesen offizinellen Pflanzen werden einige zurzeit fast ausschließlich als Volksmittel verwendet. Immerhin läßt sich einer größeren Zahl beim Volke auf Grund langer Erfahrung gebräuchlicher Gewächse eine gewisse Heilwirkung nicht absprechen, wenn auch der Arzt solche als nicht erwiesen betrachtet. Nicht jede von der modernen Medizin als unwirksam bezeichnete Pflanze ist deshalb wertlos, weil es noch nicht gelungen ist, die Chemie der betreffenden Pflanze völlig klar zu legen und man nicht in der Lage ist, sich über die Wirkung ein Urteil zu bilden. Man darf nicht außer acht lassen, daß es oft mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, die wirksame Substanz einer Pflanze zu bestimmen oder zu isolieren. Aus diesem Grunde durfte in der Aufnahme der hier zu besprechenden Heilpflanzen keine scharfe Grenze gezogen werden, und mußten neben den sogenannten wirklichen Heilpflanzen, deren Heilwert wissenschaftlich anerkannt ist, eine größere Zahl solcher Pflanzen aufgenommen werden, die zwar bisher bei der chemischen Untersuchung keine heilsamen Stoffe erkennen ließen und deshalb dem Arzte therapeutisch wertlos erscheinen, jedoch beim Volke reichlich im Gebrauch sind und ein gewisses Ansehen erworben haben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei fortschreitender chemischer Erkenntnis das eine oder andere dieser jetzt als unwirksam angesehenen Volksmittel in späterer Zeit in der Medizin eine Stellung erlangt. Pflanzen, deren Heilkraft sehr unwahrscheinlich ist, sind nicht berücksichtigt. Die wichtigeren und häufiger vorkommenden Giftpflanzen (mit Ausnahme der giftigen Pilze) zugleich mit den Heilpflanzen zu besprechen, ist angepaßt, weil viele Giftpflanzen als Heilpflanzen eine wichtige Rolle spielen. Unter Giftpflanzen versteht man allgemein Gewächse, welche Stoffe enthalten, die schon in verhältnismäßig kleinen Mengen auf den menschlichen und tierischen Organismus gesundheitsschädigend einwirken. Dem Umstande Rechnung tragend, daß es nur wenige wirksame pflanzliche Arzneistoffe gibt, welche nicht mehr oder weniger ungünstig auf den Organismus einwirken können, ist es oft schwierig, zwischen giftigen und ungiftigen Heilpflanzen zu unterscheiden. Genußpflanzen (Thee, Kakao, Kaffee, Matte, Kola, Guarana usw.) sind nicht aufgenommen, um eine Wiederholung (vgl. den Artikel „Genußpflanzen") zu vermeiden, obschon auch diese in einzelnen Fällen von den Aerzten als Heilmittel verordnet werden.

2. **Medizinisch wirksame Stoffe.** Die Heilkraft der Arzneipflanzen beruht auf dem Gehalt an chemischen, medizinisch wirksamen Bestandteilen. Als wirksame pflanzliche Stoffe kommen in Betracht: Alkaloide, Glukoside und Fermente, Bitterstoffe, Gerbstoffe, Süßstoffe, Schleime, Harze, Gummiharze, Balsame, ätherische und fette Oele, Pflanzensäuren usw. Soweit wir über die chemische Natur des wirksamen Prinzips unterrichtet sind, wird bei den einzelnen Pflanzen hierüber berichtet, weshalb es sich erübrigt, an dieser Stelle darauf einzugehen. Von den eigentlichen Giftpflanzen wissen wir, daß diese ihre Eigenschaften entweder Alkaloiden, Glukosiden oder ätherischen Oelen verdanken.

3. **Die physiologische Wirkung der Heilpflanzen.** Die Verordnungsweise geschieht in Form der fein gepulverten Droge oder der aus der Droge hergestellten Auszüge, Präparate und chemischen Stoffe. Arzneipflanzen mit stark wirkenden Stoffen unterstehen der Verordnung des Arztes, Volksmittel sind meist unschuldiger Natur und in den Apotheken frei verkäuflich. Nach der physiologischen Wirkung unterscheidet man sogenannte Nerven- und Muskelgifte (zu denen sämtliche Alkaloide, Glukoside und der Kampfer zu rechnen sind) und Stoffe, welche eine Aetzung und lokale Erregung verursachen. Zu letzterer Gruppe zählt man die

einhüllenden Mittel (Pflanzenschleime, Gummiarten), Geruchs- und Geschmacksmittel (Zucker, ätherische Oele), aromatisch- und bitterschmeckende Magenmittel, Hautreizmittel (Terpentinöl, Senföl), Hautsalben (fette Oele), Abführmittel (Rizinusöl, Crotonöl, Jalapenharz, Chrysarobin usw.), Wurmmittel und Adstringentien (Gerbstoffe). Die Verschiedenheit der Heilpflanzen in der Wirkung auf den menschlichen Organismus ist bedingt durch die Eigenart der für jede Pflanzenart charakteristischen chemischen Bestandteile. Zuweilen besitzen nahe verwandte Pflanzen, Vertreter derselben Pflanzenfamilie, das gleiche wirksame Prinzip, in den meisten Fällen sind die betreffenden chemischen Stoffe nur der einen Pflanzenart eigen. Wir unterscheiden eigentliche Heilmittel, welche direkt auf den Organismus heilkräftigend einwirken und solche, welche indirekt eine Heilwirkung erzielen. Die Alkaloide z. B. gelten nicht als eigentliche Heilmittel, sie dienen als Mittel zur Bekämpfung von Symptomen, z. B. zur Milderung und Unterdrückung von Schmerzen usw. Die Wirkung der betreffenden organischen Stoffe ist bei der Beschreibung der einzelnen Heilpflanzen kurz erwähnt. Bei allen Heilpflanzen, besonders aber bei den eigentlichen Giftpflanzen sind Einsammlungszeit, Temperaturverhältnisse des Erntejahres, ob wild gewachsen oder kultiviert im Gehalt an wirksamen Stoffen und dadurch in der Wirkung der Pflanze von Bedeutung, ebenso, ob die Pflanze frisch oder getrocknet verwendet wird. Bei längerer Lagerung verlieren sehr viele Pflanzen beträchtlich an Heilkraft. Die Giftwirkung am Menschen ist eine individuell verschiedene, kräftige Naturen sind weniger stark empfindlich, Kindern hingegen sind pflanzliche Gifte äußerst gefährlich.

4. Pharmazeutische Verwendung. Von wenigen Fällen abgesehen kommen die Heilpflanzen bezw. deren Organe in sorgfältig getrocknetem Zustand, d. h. als Droge in den Handel und werden in den Apotheken in entsprechender Weise nach Angabe des deutschen Arzneibuches oder in den chemischen Fabriken weiter verarbeitet.

5. Die wichtigeren Heil- und Giftpflanzen. Die Einteilung ist nach den wirksamen Stoffen vorgenommen ohne Rücksicht auf andere vorhandene Körper, die Untergruppierung nach den Familien des natürlichen Systems. Von jeder Pflanze ist nur das allgemein Wissenswerte aufgeführt. Finden nur Teile einer Pflanze, nicht die ganze Pflanze pharmazeutische Verwendung, sind diese besonders hervorgehoben.

5a) Alkaloidhaltige Pflanzen. Alkaloide, einzeln oder zu mehreren in den Pflanzen enthalten, sind komplizierte stickstoffhaltige Verbindungen von mehr oder weniger stark ausgeprägter basischer Natur und ausgesprochen physiologischer Wirkung auf den lebenden Organismus. Sie sind größtenteils heftige Gifte. Das Vorkommen von Alkaloiden ist im Pflanzenreich für gewisse Familien, z. B. den Solanaceen, Papaveraceen, Cinchoneen usw. geradezu charakteristisch

Pyrenomyceten. Claviceps purpurea (Fr.) Tulasne (= Centrosporium mitratum Waller). Das auf dem Roggen (nur dieses ist pharmazeutisch zulässig) und anderen Getreidearten schmarotzende Sclerotium (Dauermycel) des Pilzes findet getrocknet unter der Benennung Secale cornutum (= Fungus secalis, Mater secalis, Sclerotium Clavus), Mutterkorn, Anwendung als wehenbeförderndes und wehenverstärkendes Mittel bei schweren Geburten, als Abtreibungsmittel, blutstillendes Mittel bei Blutungen innerer Organe, bei Darm- und Blasenkatarrh usw. Außen dunkelviolette bis schwarze, bis 3 cm lange und 2,5 bis 5 mm dicke, gerundet-dreikantige, oft längs gefurchte, gestreckt-spindelförmige oder sichelförmig gekrümmte, auf dem ebenen Querbruch rötliche oder weiße Gebilde. Bei anhaltend feuchter Witterung tritt der Pilz besonders häufig auf, der Genuß (eventuell auch eines mit Mutterkorn verunreinigten Mehles) ist giftig, erzeugt sie sogenannte Kriebelkrankheit (Ergotismus), welche tödlich verlaufen kann. Die Chemie der Droge ist noch nicht völlig geklärt, an Bestandteilen werden zurzeit genannt: Ergosterin (Tancret), die Alkaloide Ergotinin (Tancret, identisch mit Cornutin Keller und Secalin Jacoby, $C_{35}H_{39}O_5$, physiologisch fast unwirksam), Hydroergotinin (= Ergotoxin Dale, amorphes Ergotinin, $C_{35}H_{41}N_5O_6$, das Hydrat des Ergotinin, der Träger der spezifischen Uteruskontraktionswirkung) und Ergothionin (Tancret, $C_9H_{15}N_3O_2$), daneben Sphacelotoxin, Sphacelinsäure, Secalonsäure, Secaleamidosulfonsäure, einige Farbstoffe, Betain, Vernin, Clavin Vahlen (früher als wirksames Prinzip angesehen, ein Gemisch von Aminosäuren), 30% fettes Oel usw.

Coniferen. Die Eibe, Taxus baccata L., ein in fast allen Ländern des mittleren und südlichen Europas, in Vorderasien bis zum Himalaya, in Nordafrika und Nordamerika heimischer, immergrüner, dichtverzweigter Baum oder Strauch von meist nicht über 10 m Höhe. Zurzeit bei uns selten noch wie ehemals in größeren Beständen, meist nur einzeln oder in geringer Zahl; als Zierbaum noch häufig in Anlagen anzutreffen. Der Baum trägt abstehende Aeste und etwas hängende, kurze, rostbraune bis (die jüngsten) grüne Zweige. Die Blätter abwechselnd oder spiralig, genähert, scheinbar zweizeilig zu beiden Seiten des Triebes angeordnet, bis 3 cm lang, linienförmig, flach bis schwach rinnenförmig, kurz gestielt, scharf zugespitzt, ganzrandig, lederartig und kahl, die Blattoberseite dunkelgrün, glänzend, die Unterseite hellgrün, matt. Die kleinen, zweihäusigen Blüten auf der Unterseite der Zweige einzeln in den Achseln der vorjährigen Blätter; die Staubblüten mit einer Anzahl schuppenförmiger Blättchen und 6 bis 15 schildförmigen Staubblättern mit je 5 bis 9

nach unten sich öffnenden Pollensäckchen, die Fruchtblüten aus einer einzelnen aufrechten, in einem napfförmigen Becher eingebetteten Samenanlage. Nach der Befruchtung wächst der Becher zu einem im Reifezustand rotgefärbten, fleischigen Samenmantel aus und umschließt den braunen glänzenden Samen im unteren Teile. Die Früchte einzeln, hängend, Scheinbeeren von 1 bis 2 cm Länge. Giftig sind die Blätter und Beeren. Die getrockneten Blätter bezw. die jüngsten Zweige — Herba (Folia) Taxi, Eibenkraut, Taxuskraut — sind beim Volke als Mittel gegen Würmer, bei Epilepsie, als Abtreibungsmittel gebräuchlich, in der Medizin finden sie keine Verwendung. Der Gehalt der Blätter an giftigem Taxin ist 0,18%.

Palmen. Die Areka- oder Betelpalme, Areca Catechu L. (= A. Faufel Gärtn., A. Guvaca M.), eine auf den Sundainseln heimische, hier, in Vorder- und Hinterindien, dem südlichen China und auf den Philippinen reichlich kultivierte, bis 15 und mehr Meter hohe Palme mit schlankem, unverzweigtem, glattem, geringeltem Stamm und sehr großen, bis 4,5 m langen fiederspaltigen Blättern (die Fiedern kahl, gerippt und gefaltet, die obersten keilförmig, ihr gestutztes Ende angefressen gezähnt, die unteren lanzettförmig spitz). Die Blüten eingeschlechtig, einhäusig, in einfach- oder doppeltverzweigten, über 1 m langen, seitenständigen Kolben. Letztere oben mit nur männlichen, unten mit weiblichen Blüten. Die Fruchttragezeit der Bäume währt etwa 25 bis 30 Jahre vom 5. bis 6. Jahre ab gerechnet, geerntet werden je nach der Gegend ein- bis zweimal im Jahre jedesmal 500 bis 800 Nüsse. Die aus drei völlig verwachsenen Karpellen hervorgegangene eiförmige, bis 7 cm lange, stets einsamige Frucht zeigt eine dünne äußere, eine sehr faserige mittlere und eine leicht abblätternde innere Fruchtschale. Als Bandwurmmittel medizinisch gebräuchlich ist nur der von der Fruchtschale befreite, sehr harte, etwa bis 3 cm hohe und fast ebenso breite, halbkugelige oder stumpf-kegelförmig-gewölbte, an der Basis abgeflachte Samen, Semen Arecae, Arekanuß, Betelnuß. Außen braun mit einem helleren Netz, teilweise noch mit lose anhaftenden Resten der dünnen silbergraueninneren Fruchtschale, auf dem Querschnitt das weiße, harte Nährgewebe von rotbraunen Adern (dem sich vom Rande in das Nährgewebe hinein erstreckenden Gewebe der Samenschale) durchzogen. Die Samen enthalten zu etwa 1% Arecolin ($C_8H_{13}NO_2$, eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit), das wirksame Prinzip, in der Veterinärpraxis außerdem als Ersatzmittel für Eserin und Pilocarpin, zur Vermehrung des Speichels und der Bronchialsekretion, zur Pupillenverengerung, zur Aufsaugung bei Transsudaten und Exsudaten, bei Kolik der Pferde, bei Hämoglobinämie der Pferde usw. in Verwendung. Drei weitere physiologisch unwirksame Alkaloide sind Arecaidin ($C_7H_{11}NO_2$), Guvacin ($C_6H_9NO_2$) und Arecain ($C_7H_{11}NO_2$, isomer mit Arecaidin) usw. In Indien und China wird der in Wasser gekochte, in Scheiben geschnittene Arekasamen mit etwas Kalk und den Blättern des Betelpfeffer, Chavica Betel Miqu., einer in Ostindien heimischen, häufig angebauten klimmenden Piperacee, zum sogenannten Betelkauen benutzt. Das gerbstoffhaltige Extrakt der Samen ist das Palmen-Catechu, ein technische Verwendung findender Gerbstoff.

Liliaceen. Die Sabadillpflanze, Schoenocaulon officinale (Schlechtd.) Asa Gray (= Sabadilla officinarum Brandt, Sabadilla officinalis (Cham. et Schlechtd., Engl.), ein auf den Anden von Mexiko, in Guatemala und Venezuela an feuchten Orten heimisches, an der Küste des mexikanischen Golfes kultiviertes Zwiebelgewächs mit wurzelständigen, am Grunde scheidenartigen, linienförmigen, langzugespitzten, ganzrandigen, kahlen, glatten, bis 1,5 m langen Blättern. Der Blütenschaft aufrecht, einfach, etwa 1 m lang, unbeblättert; die Blüten in langer einfacher Traube, kurz gestielt, hängend, die oberen männlich, die unteren zwitterig, gelblich, sechsteilig. Die drei inneren Staubgefäße kürzer als die drei äußeren. Die an der Basis meist noch von dem sechsteiligen Perigon unterstützte Frucht eine aus drei, nur in der unteren Hälfte miteinander verwachsenen und hier durch tiefe Furchen nach außen getrennten Fächern gebildete Kapsel. In jedem Fach 1 bis 6, meist 2 bis 4 längliche, nach aufwärts lang zugespitzte, bisweilen verbogene, unregelmäßig kantige, glänzend braunschwarze Samen. Letztere — Sabadillsamen, Läusesamen, Semen Sabadillae — werden hauptsächlich in Venezuela gesammelt, sie dienen in Pulverform, Tinktur oder als Essig gegen Kopfungeziefer, in der Veterinärmedizin als Mittel gegen Läuse der Pferde, technisch zur Gewinnung des offizinellen, medizinisch zur Erzeugung von künstlichen Kollaps, als Fiebermittel, zu Einreibungen gebräuchlichen Veratrins. Dieses findet sich zu etwa 4% in den Samen, ist kein einheitlicher Körper, ein inniges Gemenge von Cevadin (= kristallisiertes Veratrin, $C_{32}H_{49}NO_9$, sehr giftig), Veratridin (= amorphes Veratrin, $C_{37}H_{53}NO_4$, sehr giftig) und Sabadillin (= Cevadillin, $C_{21}H_{27}N_2O_7$ (?), weniger giftig als die beiden ersteren), alle drei zum Teil an Veratrumsäure und Tiglinsäure gebunden. — Von Colchicum autumnale L., der Herbstzeitlose, einem sehr häufigen, ausdauernden Knollengewächs unserer Wiesen, heimisch in Mittel-, West- und Südeuropa, dem südlichen Kaukasus und Nordafrika, sind die getrockneten Samen — Zeitlosensamen, Semen Colchici — wegen ihres Gehaltes an Colchicin arzneilich im Gebrauch (früher diente der frische Knollen — Zeitlosenwurzel, Bulbus s. Bulbotuber s. Radix Colchici — gleichen Zwecken). Blütezeit von August bis Oktober. Das Perigon bläulichrot bis rosarot, unterständig, trichterförmig mit sehr langer und enger, meist dreikantiger, grundständiger Röhre, endet nach oben mit einem sechszipfeligen glockenförmigen Saum. Sechs dem Grunde der Röhre eingefügte Staubfäden, die drei des inneren Kreises länger als die des äußeren; der oberständige Fruchtknoten aus 3 länglichen, in der Mitte verbundenen Fruchtblättern, der Griffel lang, fadenförmig, mit 3 länglichen Narben. Erst im nächsten Frühjahr erscheinen die 3 bis 4, selten 6 breitlanzettlichen, saftigen, glänzend grünen, ziemlich stumpfen, ganzrandigen, parallelnervigen Blätter. Diese umgeben die kurzgestielte, gipfelständige, im Frühjahr mit den Blättern aus dem Boden hervortretende, dreifächerige, länglich runde, aufgeblasene, zuerst grüne, später braune Kapsel,

deren Fächer am Scheitel in den inneren Nähten sich öffnen und zahlreiche frisch weiße, später dunkelbraune, fast kugelige Samen bergen. Der Knollen herzeiförmig, dichtfleischig, etwa bis 5 cm lang, zwiebelartig von einer oder mehreren braunen, trockenhäutigen Schalen umgeben, die nach oben in eine Scheide auslaufen. Die eine Seite des Knollen gewölbt, die gegenüberliegende flach und mit einer Längsfurche versehen, in welcher die Basis des blühenden Stengels liegt. Die giftigen bitteren Samen bezw. das in denselben enthaltene wirksame Colchicin (im Samen zu 0,2 bis 0,4%, ein stickstoffhaltiger, den Alkaloiden nahestehender, aber nicht basischer Körper, an sich nicht giftig, wird durch Oxydation in die giftige Verbindung $C_{22}H_{25}NO_6$ = Oxydicolchicin übergeführt) finden in Form der Tinktur, des Extraktes usw. bei Gicht, Rheumatismus, Asthma, Wassersucht, in der Tierarzneikunde gegen Verstopfungen und das Aufblähen der Wiederkäuer medizinische Verwendung. Colchicin wirkt lähmend auf das Zentralnervensystem, erregend auf die Nervenendigungen; bei Verordnung ist wegen der großen Giftigkeit Vorsicht geboten. — Die in Höhe von 1000 bis 3000 m auf feuchten und sumpfigen Gebirgswiesen in den Ländern Mittel- und Südeuropas, in Nord- und Westasien anzutreffende weiße Nieswurz, Veratrum album L., eine bis über 1 m hohe ausdauernde Pflanze mit dickem knolligem Wurzelstock, hohlem, aufrechtem, einfachem, kurz weichhaarigem, einjährigem Stengel, wechselständigen, stengelumfassenden, breitelliptischen, oben lanzettlichen, längsgefaltenen, spitzen oder zugespitzten, parallelnervigen, ganzrandigen Blättern, ist die Stammpflanze für die offizinelle weiße Nieswurzel oder Germerwurzel, Rhizoma Veratri (= Radix Hellebori albi). Bei V. album stehen die zahlreichen, sehr kurz gestielten Blüten in einer großen, entständigen Rispe, die unteren sind zwitterig, die oberen männlich, die Deckblätter fast so lang wie der Blütenstiel. Das Perigon unterständig, tief sechsteilig, gezähnelt, radförmig, grünlichweiß; 6 Staubgefäße am Grunde der Blütenblätter. Die Frucht eine schwarzbraune, längliche, dreispaltige, septizid aufspringende, vielsamige Kapsel mit hellbraunen, grubigen, geflügelten Samen. Der Wurzelstock in der Droge bis 8 cm lang, bis 2,5 cm dick, dunkelbraun, zylindrisch, etwas kugelig oder verkehrt-kegelförmig, mit den mehrere Zentimeter langen Resten der zahlreichen oberen Wurzeln besetzt (die abgestorbenen Wurzeln der unteren Hälfte des Wurzelstockes sind völlig entfernt). An der Spitze des Wurzelstockes als Schopf die braunen zerfaserten Reste der querabgeschnittenen scheidenartigen Blattbasen und der von diesen umschlossenen Endknospen bezw. die Reste der oberirdischen Achsenregion. Man verwendet den Wurzelstock in Pulverform oder als Tinktur in der Veterinärmedizin innerlich als Brechmittel, Magenmittel, harntreibendes Mittel, als Mittel gegen Rheumatismus, als Excitans für das Nervensystem und gegen Ermüdungs- und Lähmungszustände der Muskulatur, äußerlich gegen Hautparasiten und zu Einreibungen; beim Volke als Brechmittel, Ungeziefermittel, als Nieß- und Schnupfpulver. Aus dem Wurzelstock sind an Alkaloiden dargestellt: Jervin ($C_{26}H_{37}NO_3$, zu 0,1%, wenig giftig), Protoveratrin ($C_{32}H_{51}NO_{11}$, zu 0,03%, sehr giftig, reizt stark zum Nießen), Protoveratridin ($C_{26}H_{45}NO_8$, in der Wurzel nicht vorgebildet, ein Zersetzungsprodukt des Protoveratrins, nicht giftig, reizt nicht zum Nießen), Rubijervin ($C_{26}H_{43}NO_2$, ungiftig) und Pseudojervin ($C_{29}H_{43}NO_7$, nicht giftig), alle kristallinisch. Zwei amorphe Alkaloide Veratroidin und Veratralbin sind fraglich. Weitere Bestandteile sind Chelidonsäure (0,05%, = Jervasäure, Pyrodikarbonsäure), Veratrinsäure, Veratramarin (ein bitteres Glukosid), Stärke, Zucker, Harz usw. Veratrin kommt nicht vor.

Ranunculaceen. Von den verschiedenen Aconitumarten ist an erster Stelle Aconitum napellus L. (= A. vulgare DC., A. variabile Hayne), der Eisenhut, echter Sturmhut, zu nennen, eine mehrjährige, staudenartige, bis über 1,5 m hohe blaublühende Pflanze, wild wachsend in den Gebirgen Mitteleuropas in 1500 bis 2000 m Höhe, findet sich bis Norwegen und Schweden, fehlt aber dem Süden. Die Pflanze wird vielfach als Ziergewächs in Gärten angetroffen, sie variiert beträchtlich nach Standort und Boden. Nur diese Art liefert die offizinellen Akonitknollen, Eisenhutknollen, Tubera Aconiti (= Tubera Napelli). Andere einheimische blaublühende Arten sind A. Stoerkeanum Rchb. und A. variegatum (L.) Koch; Aconitum Lycoctonum L., bei uns gleichfalls heimisch, besitzt gelbe Blüten. Die Knollen einiger asiatischer Arten dienen ausschließlich der fabrikmäßigen Darstellung der in ihnen enthaltenen Alkaloide. Bei A. napellus der Stengel aufrecht, meist einfach oder oben rispig verästelt, die Blätter alternierend, langgestielt, im Mittel etwa 8 bis 10 cm groß, fast kahl, oberseits glänzend dunkelgrün, unterseits heller, im Umriß breitkeilförmig oder rautenförmig bis kreisrund-herzförmig, tief und vielfach geteilt, die kleineren oberen Blätter kürzer gestielt und einfacher geteilt, die Deckblätter der Blütenstiele fast ungeteilt, lineal und dreizähnig. Der Blütenstand eine endständige, längliche, zuweilen rispige, reich- oder wenigblütige Traube. Der große blumenblattartig entwickelte Kelch aus 5 dunkelveilchenblauen Blättern, das mittlere obere Blatt in Gestalt einer helmartigen Kappe, ohne Sporn oder dieser nicht ausgebildet, die übrigen 4 Blätter kleiner und paarweise gleich. Die kapuzenförmigen beiden oberen Blumenblätter auf einem bogigen Nagel wagerecht nickend, mit eingebogener, ausgerandeter Platte, die 6 übrigen klein, lineal oder kaum vorhanden. Zahlreiche freie, von unten bis zur Mitte bandförmig verbreiterte Staubfäden. Die Frucht eine Teilfrucht, die einzelnen Kapseln kahl, einfächerig, an der Bauchnaht aufspringend, mehrsamig. Von den meist 2 rübenförmigen, fleischigen, durch einen Querast verbundenen Knollen, dem heurigen schwereren, mit einer Knospe fürs kommende Jahr versehenen Tochterknollen und dem vorjährigen, Stengelreste tragenden, lockeren Mutterknollen, ist nur der zu Ende der Blütezeit von wildwachsenden Pflanzen gesammelte Tochterknollen als Tuber Aconiti, Akonitknollen, Akonitwurzel pharmazeutisch gebräuchlich. Die Knollen kultivierter Pflanzen sind weniger wirksam. Der Tochterknollen ist außen braun bis schwärzlich, auf dem Querbruch weiß und mehlig, in de

Droge 3 bis 8 cm lang, kurz oder gestreckt rübenförmig. Die Droge bezw. ein aus ihr hergestelltes Extrakt oder das Aconitin finden in der Medizin nur wenig Verwendung, sie dienen zur Herabsetzung von Temperatur und Puls im Fieber, bei Rippenfell- und Lungenentzündung, zur Herabsetzung erhöhter Empfindlichkeit peripherer Nerven, bei Gicht, Rheumatismus, Ischias, Neurosen usw. Aconitin (in den Knollen zu etwa 0,8%, in den früher auch gebräuchlichen Blättern zu 0,3%) ist sehr bitter und giftig, bewirkt beim Einbringen ins Auge Pupillenerweiterung; daneben das ungiftige Pikroaconitin. Die Alkaloide der übrigen oben angeführten Aconitumarten sind dem Aconitin nahe verwandt.

Berberidaceen. Hydrastis canadensis L., gelbes Blutkraut, kanadisches Wasserkraut, eine ausdauernde, in feuchten Wäldern Kanadas und der nördlichen Vereinigten Staaten von Nordamerika früher sehr häufige Schattenpflanze, infolge des durch den erhöhten Verbrauch betriebenen Raubbaues und der fortschreitenden Urbarmachung des Landes nahezu ausgerottet. In neuerer Zeit beginnt man in Nordamerika und England in größerem Maßstabe mit der Kultur der Pflanze, deren Wurzelstock — Rhizoma Hydrastis, Hydrastisrhizom — in Form des flüssigen Extraktes als kräftiges Tonikum bei Dyspepsie, chronischem Magenkatarrh, besonders bei Gebärmutterblutungen, bei prophusen Menstruationsblutungen, bei Hämorrhoidalblutungen medizinisch in Verwendung ist. Die Wirkung ist gefäßverengend und dadurch blutstillend. H. canadensis besitzt bis 30 cm hohen, aufrechten, einfachen, nach oben zottig flaumhaarigen Stengel, 2 handförmige, drei- bis fünfteilige, an der Basis herzförmige, spitz ungleich gesägte, nach unten ganzrandige, stark geaderte, dunkelgrüne Blätter und eine endständige, kleine, grünlichweiße Blüte mit 3 blumenblattartigen Kelchblättern und zahlreichen Staubgefäßen, ohne Kronblätter. Der getrocknete, von dreijährigen Pflanzen gesammelte Wurzelstock ist 3 bis 6 cm lang, 4 bis 8 mm dick und rings von zahlreichen feinen Nebenwurzeln besetzt. Charakteristisch ist die fast ebene, hornartige, grünlichgelb gefärbte Bruchfläche. An wirksamen Stoffen sind Hydrastin ($C_{21}H_{21}NO_6$, zu 1,5% im Rhizom, spaltet sich in Hydrastinin und Opiansäure, das therapeutisch wichtige Alkaloid, verursacht ohne Narkose allgemeine Lähmung, Herz- und Muskellähmung), Berberin ($C_{20}H_{19}NO_5$, zu 4 bis 5%, wenig giftig) und Canadin ($C_{20}H_{21}NO_4$, in geringer Menge) nachgewiesen.

Menispermaceen. Von Jatrorrhiza palmata (Lam.) Miers (= Jatrorrhiza calumba Miers, Cocculus palmatus DC.), einem ausdauernden, in den Wäldern der ostafrikanischen Küstenländer (zwischen 11° bis 18° südlicher Breite) heimischen, hier wie auf Madagaskar, Ceylon, in Ostindien kultivierten Schlingstrauch mit einjährigem, krautigem, dünnem, sehr langem, längsfurchigem, gedrehtem, zottigbehaartem Stengel, großen, zerstreuten, langgestielten, fast handförmig ausgeschnittenen, beharrten, ganzrandigen Blättern, sind die rübenförmig verdickten, außen bräunlichen, innen gelben, bis 30 cm langen, bis 8 cm dicken, fleischigen, wenig verästelten Wurzeln getrocknet als Radix Colombo, Colombowurzel, Ruhrwurzel offizinell. Die Wurzeln kommen in gelben, rundlichen Querscheiben von 3 bis 6 cm Breite und 2 cm Dicke in den Handel, sie dienen in Form der Tinktur und des Extraktes als Bittermittel, Magenmittel, Stopfmittel, bei Ruhr, Diarrhöen, Erbrechen der Schwangeren usw. An wirksamen Stoffen die Alkaloide Jatrorrhizin ($C_{20}H_{19}NO_3$) und Columbanin ($C_{21}H_{21}NO_5$) in größerer und Palmatin ($C_{21}H_{21}NO_6$) in geringerer Menge, daneben die Bitterstoffe Columbin und Columbasäure.

Papaveraceen. Als Arzneipflanze spielt der Mohn, Schlafmohn, Papaver somniferum L. var. album DC. eine große Rolle. Eine im Morgenlande heimische, daselbst zur Opiumgewinnung in großem Umfange kultivierte mehrjährige Pflanze mit 1 bis 1,25 m hohem, aufrechtem, blaugrün bereiftem, kahlem, einfachem oder wenig verästeltem Stengel und zerstreuten, blaugrünen, kahlen, länglichen, ungleich gezähnten Blättern, die oberen mit herzförmigem Grunde stengelumfassend, sitzend, die unteren buchtig, am Grunde verschmälert und gestielt. Die einzelstehenden, endständigen, vor dem Aufblühen überhängenden, später aufrechten, vierblättrigen Blüten auf langen, abstehend borstenhaarigen oder kahlen Stielen. Von der großen Zahl durch Kultur erhaltenen Formen dieser Art besitzen alle entgegen der ausschließlich zur Samen- und Oelgewinnung kultivierten P. somniferum var. nigrum DC. weiße Blüten mit eventuell dunklerem Fleck am Grunde der umgekehrt eirunden, oben abgerundeten, ganzrandigen Blumenblätter. Der zweiblättrige, längliche, meist kahle Kelch fällt beim Entfalten der Blüte ab. Zahlreiche freie Staubfäden. Der Fruchtknoten verkehrt eiförmig oder keulenförmig, kahl, blaugrün bereift, einfächerig, mit vielen Samenanlagen, die Narbe zehn- bis fünfzehnstrahlig nach der Zahl der verwachsenen Fruchtblätter. Die Fruchtkapsel bleibt bei P. somniferum album geschlossen, birgt zahlreiche kleine, weiße, nierenförmige Samen. Aus den frischen, nicht ganz reifen, eirund-urnenförmigen (getrocknet früher gleichfalls offizinellen) Mohnkapseln wird in Kleinasien, Persien, Ostindien, Aegypten usw. durch Anritzen das Opium (= Laudanum, Meconium) gewonnen, der ausgeflossene, anfangs milchweiße, an der Luft gebräunte und eingetrocknete, von den Sammlern in kleine Kuchen zusammengeknetete Milchsaft. Von den verschiedenen nach den Produktionsländern benannten Handelssorten des Opiums ist in Deutschland nur das kleinasiatische Opium offizinell. Hauptausfuhrort Smyrna, weniger Konstantinopel. Rauchopium (chinesisch Tschandu) ist ein in Ostindien gewonnenes, in China auf besondere Weise präpariertes Opium. Opium findet als solches oder in Form seiner wichtigsten Alkaloide ausgedehnte medizinische Verwendung als schmerzstillendes Mittel bei vielen schmerzhaften Krankheiten, als Schlafmittel, beruhigendes Mittel, krampfstillendes Mittel, zur Herabsetzung des Hustenreizes und der Atemnot, als durchfallstillendes Mittel, bei Darmblutungen usw., in der Veterinärmedizin bei Fohlen- und Kälberruhr; als Genußmittel. Gewöhnlich wird Opium als Narkotikum für den Darm gegen Durchfälle verordnet oder wenn die Darmperistaltik vermindert werden soll. Von den etwa 20 verschiedenen Alkaloiden des Opiums

ist das Morphin, Morphium ($C_{17}H_{19}NO_3$) das wichtigste, zu etwa 10% im Opium enthalten. An wichtigeren Alkaloiden sind noch zu nennen Codein ($C_{18}H_{21}NO_3$, nur in geringen Mengen im Opium). Thebain (Paramorphin, $C_{19}H_{21}NO_3$), Papaverin ($C_{20}H_{21}NO_4$, etwa zu 1%, wirkt nur schwach narkotisch, dagegen tetanisierend und erzeugt Steigerung der Reflexerregbarkeit), Narcotin ($C_{22}H_{23}NO_7$, zu 5 bis 6% im Opium, wirkt ähnlich dem Morphin, doch weniger narkotisch, ist kaum giftig) und Narcein ($C_{23}H_{27}NO_8$). Die übrigen Alkaloide sind von untergeordneter Bedeutung. Die medizinische Verwendung der getrockneten unreifen Kapseln, der reifen Samen und des aus den Samen gewonnenen fetten Oeles ist unbedeutend. — Chelidonium ma us L., das Schellkraut, eine durch ganz Europa, Südasien, Nordamerika auf Schutthaufen, an Wegen, Hecken, Zäunen usw. weit verbreitete, bis 1 m hohe, ausdauernde Unkrautpflanze. Der Wurzelstock fleischig, etwa fingerdick, walzenförmig, nach unten ästig, rotbraun, innen orangegelb, wie die ganze Pflanze mit einem orangegelben scharfen Milchsaft erfüllt. Die Stengel einjährig, aufrecht, ästig, dünn, stumpfkantig, innen hohl, zerstreut langhaarig und an den Knoten verdickt. Die Blätter wechselständig, zart, oberseits matt hellgrün und kahl, unterseits blaugrün bis weißlichgrün und mehr oder weniger behaart; die grundständigen Blätter rosettenförmig gehäuft, lang gestielt, fünfpaarig, die stengelständigen zerstreut, zwei- bis dreipaarig, kurz gestielt, die oberen sitzend, die Fiederabschnitte doppeltlappig- und ungleich eingeschnitten gekerbt. Die kleinen gelben Blüten in end- und seitenständigen, langgestielten, vier- bis achtblütigen Dolden, die Hüllblättchen am Grunde schmal lanzettlich. Der Kelch zweiblättrig, grünlich, behaart, hinfällig; 4 gelbe, flache, umgekehrt eiförmige, am Grunde keilförmige Kronblätter; zahlreiche gelbe Staubgefäße. Die Frucht eine dünne, schotenförmige, etwas zusammengedrückte, zweiklappig aufspringende Kapsel mit zahlreichen kleinen, nierenförmigen, schwarzbraunen Samen. Letztere mit kammartigem, fleischigem, weißem Nabelwulst. Medizinisch gebräuchlich ist die ganze, frische, im blühenden Zustand mit der Wurzel gesammelte Pflanze — Herba Chelidonii majus, Schellkraut, Gelbkraut — und das aus der frischen Pflanze gewonnene Extrakt innerlich und äußerlich bei Carcinom, der frische Saft beim Volke zum Aetzen von Warzen, bei Hautkrankheiten usw. Im Milchsaft die Alkaloide Chelidonin (= Stylophorin, $C_{20}H_{19}NO_4$, zu 0,03% im frischen Saft, kaum giftig), Sanguinarin ($C_{20}H_{15}NO_4$, wirkt giftig, narkotisch wie das Morphin), Chelerythrin ($C_{21}H_{17}NO_4$, stark giftig), Protopin, α-, β-, γ-Homochelidonin ($C_{21}H_{23}NO_5$) usw.

Cruciferen. Beim Volke als Mittel gegen Durchfall, bei Blutflüssen und bei zu starker Menstruation seit langem in Gebrauch, findet in neuerer Zeit in der Medizin das Hirtentäschelkraut, Herba Bursae pastoris, von Capsella bursa pastoris (L.) Mönch (= Thlapsi bursa pastoris L., Nasturtium bursa pastoris Roth), einer einjährigen, bis 50 und mehr Zentimeter hohen, bei uns sehr häufigen Unkrautpflanze, in Form des Fluidextraktes als blutstillendes Mittel gegen Hämorrhagien der Lunge, der Nieren und der Gebärmutter reichliche Verwendung. Die Pflanze besitzt aufrechten oder an der Basis gekrümmten, meist ästigen Stengel. Die Blätter der grundständigen Rosette gestielt, auf der Erde ausgebreitet, meist länglich-lanzettlich und ungeteilt oder buchtig gezähnelt oder oft auch fast fiederspaltig eingeschnitten, die Stengelblätter sitzend, mit pfeilförmigem Grunde stengelumfassend, eingeschnitten oder fiederartig geteilt oder gezähnelt; die Formen variieren sehr. Stengel wie Blätter mehr oder weniger behaart oder auch fast glatt; die Farbe der Blätter heller oder dunkler grün. Die Blüten klein, weiß, am Ende der Stengel und Zweige anfangs in Doldentrauben, später durch Verlängerung des Blütenstandes in lockeren langgestielten Trauben. Die Blumenkrone aus 4 verkehrt-eiförmigen Blättchen, letztere noch einmal so lang als der grüne, vierblättrige Kelch; 4 größere und 2 kleinere Staubgefäße; ein kurzer Griffel. Die Früchtchen verkehrt-dreieckige, an der Spitze schwach ausgerandete, fast herzförmige, flachgedrückte, kahle, langgestielte Schötchen mit zahlreichen kleinen rotbraunen Samen. Im Kraute das Alkaloid Bursin, glukosidische Bursasäure, Saponin, Gerbstoff, Bursinsäure usw.

Papilionaceen. Laburnum vulgare Grisb. (= Cytisus Laburnum L.), der Goldregen, enthält das sehr giftige Alkaloid Cytisin (= Baptitoxin, Sophorin, Ulexin, $C_{11}H_{14}N_2O$), der Genuß der Schoten, Samen und Blüten hat schon oft zu Vergiftungen beim Menschen, besonders bei Kindern geführt; ein Heilwert kommt der Pflanze nicht zu. Ein in den Gebirgswäldern Südeuropas heimischer, bei uns allgemein in Gärten als Ziergewächs kultivierter, bis 6 m hoher strauchartiger Baum mit wechselständigen, dreizähligen, langgestielten Blättern, die Blättchen kurz- oder ungestielt, eirund, länglich eiförmig bis lanzettlich oder mehr stumpf mit kurzem Stachelspitzchen, ganzrandig, oberseits dunkelgrün, unterseits dicht seidenartig weißlich behaart. Die Nebenblätter häutig, klein und lang zugespitzt. Die gelben Blüten gestielt, ohne Deckblättchen, in hängenden, reichblütigen, achselständigen Trauben. Der Kelch glockenförmig und zweilippig, die Unterlippe kurz dreizähnig, die Oberlippe zweizähnig, behaart; die Blumenkrone fünfblättrig (Schmetterlingsblüte), die Fahne am Grunde mit zwei braunroten Streifen, unbehaart, der Kiel in einen spitzen Schnabel auslaufend. Die Hülsenfrüchte unreif grün, seidenhaarig, reif braun und fast kahl, seitlich zusammengedrückt. Cytisin wirkt auf die peripheren und besonders auf die zentralen Teile des Nervensystems, bewirkt Lähmung motorischer Funktionsgebiete. — Weniger giftig ist Cytisus Scoparius (L.) Link (= Sarothamnus Scoparius (L.) Wimmer = Spartium Scoparium L.), der Besenginster, ein etwa bis 2 m hoher ästiger Strauch mit aufrechten, rutenförmigen, zähen und biegsamen, scharf fünfkantigen, grünen Zweigen, kleinen wechselständigen, unten dreizähligen gestielten, oben auch einfacheren ungestielten, ganzrandigen, oberseits dunkelgrünen, unterseits helleren, mehr oder weniger zart behaarten Blättern, ohne Nebenblätter, heimisch in Mitteleuropa bis zum Ural in Waldungen, Gebüschen, auf Heiden usw. Dieser und Sarothamnus junceus Lamk. (= Spartium junceum L.), der spanische

Ginster, Europa, Amerika, liefern die Ginsterblüten, Flores Genistae, ein beim Volke hier und da verwendetes Blutreinigungsmittel. Beide Pflanzen besitzen große, gelbe, achselständige, gestielte Blüten in endständigen, gestreckten, beblätterten Trauben; in den Blüten von C. Scorparius zu 0,3 %, in denen von S. junceus zu 0,2 % das Alkaloid Spartein, $C_{15}H_{26}N_2$, eine ölige, sehr bittere, schwach giftige Flüssigkeit, wirkt lähmend, besitzt auch Herzwirkungen und wird in der Medizin als wassertreibendes Mittel bei Gicht, Rheumatismus und Leberleiden verordnet. — Physostigma venenosum Balfour, ein an der Westküste von Afrika in Alt-Calabar heimischer, ausdauernder, bis 15 m hoher Kletterstrauch mit holzigen, bis 4 cm dicken, zylindrischen Stengeln, abwechselnden, großen, glatten, dreizähligen, glänzenden Blättern und großen, purpurroten Schmetterlingsblüten in langen, hängenden, zusammengesetzten, blattachselständigen Trauben. In den dunkelschokoladebraunen, auf der Oberfläche etwasglänzenden, länglichen oder schwach nierenförmigen, etwas flachgedrückten Samen — Semen Physostigmatis, Semen s. Faba calabariense — das sehr giftige Physostigmin ($C_{15}H_{21}N_3O_2$), auch Eserin benannt, ein schweißtreibendes und auswurfbeförderndes Mittel, verstärkt die Darmbewegung. Bei der Verwendung als Abführmittel (unter die Haut eingespritzt) ist in der Dosierung wegen etwa eintretender Nebenwirkungen größte Vorsicht geboten. Physostigmin verengert die durch Atropin erweiterte Pupille, verengert die sämtlichen Blutgefäße im Innern des Auges durch Erregung ihrer Muskeln, wirkt erregend auf die quergestreiften und glatten Muskeln, der peripheren Organe, tötet in starken Dosen durch gleichzeitige Lähmung fast aller Gehirntätigkeiten.

Erythroxylaceen. Aus den Blättern von Erythroxylon Coca Lam., dem Kokastrauch, einer in Chile, Peru und Bolivien heimischen, hier, in Argentinien, Brasilien, Afrika, besonders auf Java und in Britisch-Indien kultivierten Pflanze wird das Kokain gewonnen. Bis zu 1 m hohe Sträucher mit wechselständigen, bis 8 cm langen, bis 4 cm breiten, kurz gestielten, sehr verschieden gestalteten, lanzettlichen bis verkehrt-eiförmigen, stumpfen oder ausgerandeten, ganzrandigen, lederartigen, kahlen Blättern und kleinen, bleibenden, dreieckigen, schuppenartigen Nebenblättern. Die Blüten klein, zwitterig, gestielt, zu 3 bis 6 in den Achseln der Blätter oder Nebenblätter. Der Kelch fünfzipfelig; 5 blaßgelbe Kronblätter mit einem aufrecht stehenden, zweilappigen Blatthäutchen und zwischen den Läppchen liegender zurückgebogener Zunge. Der Fruchtknoten oberständig, dreifächerig, meist nur ein Fach fruchtbar; die Frucht länglich eiförmig, scharlachrot, einsamig. Die reifen Blätter werden in den Plantagen einzeln abgepflückt, sehr vorsichtig an der Sonne oder im eigenen Raum getrocknet und möglichst schnell verarbeitet, weil sie sonst beträchtlich an Wert einbüßen. Schon bei längerer Lagerung verlieren die Blätter an Alkaloidgehalt, deshalb wird an Ort und Stelle das Rohkokain gewonnen, welches zumeist in Deutschland auf reines Kokain verarbeitet wird. Anwendung der Blätter in Form der Abkochung, Tinktur, des Fluidextraktes usw. gegen Asthma, bei chronischem Erbrechen, als kräftigendes Mittel, Nerven- und Magenmittel. In der Heimat als Genußmittel, um alle Art unangenehmer Empfindungen, wie Ermüdung, Hunger, Durst, auch physischer Verstimmung zu unterdrücken, infolgedessen Anstrengungen bei körperlicher Arbeit und Märschen, selbst bei ungenügender Nahrung besser ertragen werden. Kokain wirkt anästhesierend d. h. lähmend auf die Endigungen der sensiblen Nerven, es macht die Schleimhäute völlig unempfindlich, dient äußerlich in der Augenpraxis als lokales Anästhetikum, innerlich genommen anästhesiert es die Magenschleimhaut und unterdrückt dadurch das Gefühl für Hunger usw., soweit es von dem Zustand des Magens abhängt. l-Kokain ($C_{17}H_{21}NO_4$, zu höchstens 1 % in den Blättern), daneben in geringer Menge Benzoylecgonin ($C_{16}H_{19}NO_4$, weniger giftig als Kokain), Cinnamylkokain ($C_{19}H_{23}NO_4$, ein ständiger Begleiter des Kokains), α- und β-Truxillin ($C_{38}H_{46}N_2O_8$, aus Truxillo-Coca, wirken nicht anästhesierend, sind starke Herzgifte) und Tropakokain ($C_{15}H_{19}NO_2$, in javanischen Kokablättern, ein Anästhetikum wie Kokain, doch halb so giftig). Die Cuscoblätter enthalten Hygrin ($C_8H_{15}NO$) und Cuskhygrin ($C_{13}H_{24}N_2O$).

Rutaceen. Mehrere Arten der Gattung Pilocarpus, an erster Stelle Pilocarpus Jaborandi Holmes, liefern die wegen ihres Gehaltes an Alkaloiden (etwa 0,75 %) medizinisch gebräuchlichen Jaborandiblätter, Folia Jaborandi. Bis 3 m hohe Sträucher der östlichen Provinzen Brasiliens mit abwechselnden, unpaarig gefiederten Blättern. Die Blattform ist bei den verschiedenen Pilocarpusarten sehr wechselnd, P. Jaborandi besitzt unpaarig gefiederte Blätter mit ein bis vier Paaren von Fiederblättchen, zuweilen auf das Endblättchen reduziert. Die Fiederblättchen elliptisch, eiförmig bis lanzettlich, an der Spitze eingekerbt, ganzrandig, dicklich, lederartig, bis auf das Endblättchen kurz gestielt, dunkelgrün, etwas glänzend, fast kahl, durch zahlreiche Oelbehälter durchscheinend punktiert. Der Blütenstand eine endständige Traube, die Spindel 20 und mehr Zentimeter lang, die einzelnen Blütenstiele 1 cm lang. Die zahlreichen kleinen Blüten mit kleinem, schwach fünflappigem Kelch und 5 lanzettlichen, sternförmig ausgebreiteten, lederartigen, roten Blumenblättern. 5 Staubfäden. Der Fruchtknoten fünffächerig, niedergedrückt; die hellbraune, lederartige, fünfklappig aufspringende Frucht aus 5 Karpellen. Das Pilocarpin (weniger die Blätter als solche) wird verordnet, um reichliche Schweißbildung und Speichelfluß zu erzielen, zur Resorption von flüssigen Exsudaten und Transsudaten, als Hustenmittel, Abführmittel, Wurmmittel, als Mittel gegen Rheumatismus, in der Augenheilkunde zur Pupillenverengerung. Pilocarpin gilt als das einzige geeignete Mittel zur Hervorrufung reichlicher Schweißabsonderung, ohne zu viel Flüssigkeiten (Tee) aufnehmen zu müssen (Schonung der Nieren); in großen Gaben bewirkt es Lähmung des Atmungs- und Gefäßnervensystems. Neben dem Pilocarpin ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) das Pilocarpidin ($C_{10}H_{14}N_2O_2$) und das dem Pilocarpin isomere, weniger giftige, atropinartig wirkende Jaborin.

Punicaceen. In fast allen Ländern mit subtropischem und warmem gemäßigtem Klima,

besonders im Mittelmeergebiet ist der Granatapfelbaum, Punica granatum L., ein ursprünglich in Nordwestindien und Nordafrika heimischer, mäßig hoher, strauchartiger Baum verbreitet und wird seiner säuerlichen, sehr erfrischenden Früchte wegen als Obstbaum kultiviert. Der Baum hat kurzgestielte, kleine, lanzettliche bis länglich-verkehrt-eiförmige, ganzrandige, kahle, hellgrüne und glänzende Blätter. Die Blüten einzeln oder zu dreien, endständig; der Unterkelch becherförmig, fleischig, glänzend, granatrot, geht oben in einen fleischig-lederartigen, fünf- bis achtteiligen Kelch über. In der einfachen Blüte 5 bis 8, sonst zahlreiche, scharlachrote, etwas wellige hinfällige Blumenblätter. Zahlreiche Staubgefäße, bei der gefüllten Form meist in Blumenblätter umgewandelt. Der falschunterständige Fruchtknoten durch eine Querwand in 2 Etagen geteilt, die untere mit 2, höchstens 5, die obere mit 4 bis 8 Fächern. Die Frucht fast kugelrund, undeutlich kantig, bis 12 cm im Durchmesser, hart, lederartig, oben von einer lederigen, fünfzähnigen, 1 cm weiten Kelchröhre gekrönt, außen rot, innen gelb. Zahlreiche Samen. Sowohl die Stamm-, Astwie Wurzelrinde, von wildwachsenden oder als Obstbäume nicht mehr verwendbaren Bäumen geerntet, dient in der Arzneikunde als Bandwurmmittel und Adstringens, die Wirkung als Bandwurmmittel beruht auf dem Gehalt an Alkaloiden (etwa 0,5%). Am wirksamsten ist das Pelletierin (= Punicin, Granatonin, $C_8H_{15}NO$), daneben Isopelletierin ($C_8H_{15}NO$), Pseudopelletierin (= N-Methylgranatonin, $C_9H_{15}NO$), Methylpelletierin ($C_9H_{17}NO$, isomer mit Methylgranatolin) und Isomethylpelletierin ($C_9H_{17}NO$, isomer dem Methylpelletierin). Der Gerbstoffgehalt der Rinde beträgt 22 bis 28%. Früher waren neben der Rinde, Cortex Granati, auch die Blüten, Flores Granati und die Fruchtschale, Cortex Granati fructus im Gebrauch.

Umbelliferen. Zu dieser Familie zählen eine Anzahl sehr giftiger Gewächse. Conium maculatum L. (= Cicuta maculata Lam.), der gefleckte Schierling, ein zweijähriges, im ganzen mittleren Europa an Bächen, Flußufern, Wegzäunen, auf Schutt häufiges Unkraut, wird getrocknet als Herba Conii, Schierlingskraut, noch hier und da medizinisch verordnet. Die Wurzel fleischig holzig, weißlich, spindelförmig, mit ziemlich stark abstehenden Nebenwurzeln. Der Stengel bis 2 m hoch, aufrecht, stielrund, in den oberen Teilen schwach gerillt, mit Ausnahme der Knoten hohl, bläulich bereift, am Grunde rotbraun gefleckt, kahl und stark verästelt. Die Blätter kahl, etwas glänzend, oberseits mattgrün, unterseits etwas heller. Die grundständigen Blätter breiteiförmig, dreifach gefiedert, über 20 cm lang, die Blattfiedern erster und zweiter Ordnung gestielt, dritter Ordnung sitzend; nach der Spitze des Stengels zu die Blätter immer kleiner und weniger verzweigt. Jeder Zipfel und jeder Zahn geht in ein feines, häutiges Läppchen aus. Der Blattstiel fast so lang als die Blätter, hohl, am Grunde mit einer häutigen Scheide versehen und an der oberen Seite rinnig vertieft. Die Blüten in zipfel- oder achselständigen, zusammengesetzten, 12- bis 20-zähligen Dolden. Am Grunde der Dolde eine aus 2 bis vielen leicht abfallenden, eirunden bis lanzettförmigen Blättchen gebildete zurückgeschlagene Hülle; das am Grunde der Döldchen sitzende Hüllchen aufgerichtet, gewöhnlich halbiert, aus 3 bis 4 eiförmigen, an der Basis verwachsenen, am Rande häutigen, zugespitzten Blättchen. Die 5 Blumenblätter verkehrt eiförmig, schmutzig weiß, mit kurzer, einseits gebogener Spitze; 5 Staubgefäße; der Kelchsaum undeutlich, wulstig. Die Frucht eine fast eirunde, von der Seite zusammengedrückte Spaltfrucht aus 2 an einem gemeinsamen Fruchtträger hängenden Teilfrüchten; die je 5 Rippen der Teilfrüchte scharf vorspringend und wellig gekerbt, keine Oelstriemen. Die frische Pflanze besitzt widrigen, an Mäuseurin erinnernden Geruch, der besonders bei feuchtem und warmem Wetter bemerkbar ist. Das getrocknete, im zweiten Jahre zur Blütezeit gesammelte Kraut ist geruchlos, entwickelt aber mit Kalilauge verrieben jenen für die frische und besonders welkende Pflanze charakteristischen Geruch nach Mäuseurin. Anwendung als schmerz- und krampfstillendes Mittel bei Keuchhusten, Hustenreiz, Asthma, Neuralgien, Erbrechen usw. C. maculatum enthält in allen Teilen, besonders in den Früchten zu 0,05 bis 0,1% an Apfel- und Kaffeesäure gebunden die sehr giftigen Alkaloide Coniin ($C_8H_{17}N$, flüssig, ein α-Propylpiperidin, wirkt lähmend auf die Endplatten der motorischen Nerven, in großen Gaben tötend), Methylconiin ($C_9H_{19}N$, wirkt lähmend wie Curare), γ-Conicein ($C_8H_{15}N$, kommt in Rohconiin vor, sehr giftig), Conhydrin ($C_8H_{17}NO$, das Hydroxylderivat des Coniins, ist weniger giftig als letzteres) und Pseudoconhydrin ($C_8H_{17}NO$). Von den zahlreichen ähnlichen Doldenpflanzen ist der Schierling leicht durch den Mangel an Haaren, durch die hohlen Blattstiele und durch die wellig gekerbten Riefen, die selbst bei ganz jungen Früchten wahrzunehmen sind, leicht zu unterscheiden. — Verwechslungen des Schierlings sind die Hundspetersilie, Gleiße, auch Gartenschierling genannt, Aethusa Cynapium L., ein auf Aeckern, Schutthaufen, an Wegen und Hecken sehr verbreitetes, ein- bis zweijähriges Unkraut mit spindelförmiger, wenigästiger, gelblichweißer Wurzel und aufrechtem, hohlem, knotigem, stielrundem, rilligem, kahlem Stengel. Die Blätter beiderseits, besonders unterseits stark glänzend, oberseits dunkelgrün, unterseits hellgrün, zwei- bis dreifach fiederteilig mit kleineren, eiförmigen, fiederspaltig eingeschnittenen Blättchen, bis 20 cm lang, die unteren gestielt, die oberen auf länglichen, randhäutigen Scheiden sitzend. Das charakteristische Merkmal liegt in der kurzen, hellen, mit papillösen Ausstülpungen versehenen Spitze, in welche sich die freiendenden Randnerven hineinziehen. Die Hülle fehlt; das Hüllchen halbiert, dreiblättrig, die linealen Blättchen länger als die Döldchen, herabhängend. Das Kraut unterscheidet sich von der Gartenpetersilie durch den bereiften Stengel, schmalere Blattzipfel und den widrigen, unangenehmen, nicht gewürzhaften Geruch. Um Verwechslungen zu vermeiden baue man nur die krausblättrige Varietät der Petersilie an. Giftig. — Cicuta virosa L. (= Cicutaria aquatica Lam., Sium cicuta Vest.), der Wasserschierling, eine in Sümpfen, Gräben, an Bächen, Teichen und Flußufern durch ganz Nord- und Mitteleuropa und Nordasien häufige, ausdauernde, bis 1,5 m hohe aufrechte Pflanze. Für C. virosa ist charak-

teristisch der kurz-rübenförmige, fleischige, weißlichgelbe, 5 bis 7 cm lange, hohle und durch Querwände in viele kleine Kammern geteilte Wurzelstock. In diesen Kammern ein anfangs weißer, später gelbwerdender stinkender Saft (enthält das wirksame, sehr giftige, harzartige Cicutoxin). Der Stengel aufrecht, stielrund, zart gestreift, hohl, an den Knoten geschlossen, kahl, unten rötlich angelaufen, oben grün und nach aufwärts vielfach verästelt. Die Blätter wechselständig, die grundständigen etwa bis 80 cm lang, im Umfange länglich-lanzettförmig, zwei- bis dreifach gefiedert, hochgrün, kahl, am Rande knorpelig, wimperig scharf. Die Fiederstücke zwei- bis dreiteilig, die Fiederstückchen lineallanzettlich, spitz, scharf gesägt, die Sägezähne laufen in eine weiße Spitze aus. Das Endblättchen dreiteilig, die Seitenblättchen meist zweiteilig, das unterste Paar gestielt. Die Stengelblätter kleiner und nach oben zu einfacher gefiedert, mit drei-, zwei- oder einzähligen Blättchen, die Fiederstückchen schmaler, spitzer. Die grundständigen Blätter mit langem, hohlem, die Stengelblätter mit kurzem, unten bauchig-scheidigem Stiel. Die Blüten am Ende der Aeste in ziemlich großen, zusammengesetzten, vielstrahligen Dolden. Eine Hülle fehlt, die Hüllchen vielblättrig. Der Kelchrand fünfzähnig; die Blumenkrone fünfblättrig, die Blumenkronblätter weiß, an der Spitze einwärts gebogen. Die Frucht fast kugelig oder eiförmig, seitlich zusammengedrückt, jede Teilfrucht mit 5 langen Rippen, in jeder Furche ein etwas vorspringender Oelstriemen, auf der flachen Seite zwei. Neben dem Cicutoxin das Alkaloid Cicutin. Das Kraut wurde früher ähnlich dem Schierlingskraut verwendet. — Anthriscus silvestris L. hat gerieften, unterseits steifhaarigen Stengel, drei- und mehrfach gefiederte, 15 bis 20 cm lange, glänzende, am Rande und den Nerven behaarte Blätter, die Blättchen eirund-länglich, spitz, fiederspaltig, die letzten lineal-lanzettlichen Segmente endigen mit einem sehr kleinen, etwas durchsichtig erscheinenden, schwach papillös ausgebildeten Stachelspitzchen. Die unteren Blätter gestielt, die oberen auf ihren Scheiden sitzend. Eine Blütenhülle fehlt, die Hüllchen sind nicht halbiert, fünf- bis achtblättrig. — Bei Chaerophyllum bulbosum L. ist der Stengel hohl, feinstreifig, aber nicht gerieft, rotgefleckt, unten steifhaarig, oben kahl; die Blätter sind teils behaart, gestielt, mehrfach gefiedert, die Blättchen fiederspaltig, mit lineallanzettlichen Zipfeln. Der schwach weißlich aussehenden verhältnismäßig kurzen Spitze ist ein Polster von Papillen aufgesetzt, in welches ein ziemlich langes Haar eingesenkt ist. Die Hülle fehlt oder ist einblättrig. — Chaerophyllum temulum L., der Taumelkerbel, gleichfalls an Zäunen, in Hecken und Gebüschen durch ganz Europa verbreitet, besitzt aufrechten, bis 80 cm hohen, fein gerieften, markigen, unter den Gelenken verdickten, in seiner ganzen Länge purpurrot gefleckten, behaarten Stengel und beiderseits behaarte, unten doppelt, oben dreifach fiederschnittige Blätter. Die Blattstiele der Stengelblätter scheidig, oberseits rinnenförmig, mit kurzen Haaren besetzt. Die Blüten in sechs- bis zwölfstrahligen, flachen Dolden, meist ohne Hülle, die Hüllchen sechs- bis achtblättrig. Die Frucht länglich, seitlich zusammengedrückt, der Fruchtträger zweiteilig, frei. Die Teilfrüchtchen mit 5 gleichen, flachen Rippen, in den Furchen je ein Oelstriemen. Schwachgiftig.

Loganiaceen. Von den verschiedenen sehr giftigen Strychnosarten hat nur der Samen von Strychnos nux vomica L. als Semen Strychni, Nux vomica, Brechnuß in den Arzneibüchern Aufnahme gefunden. Strychnos nux vomica ist ein niedriger Baum mit gegenständigen, kurzgestielten, eiförmigen, bis 10 cm langen und bis 7 cm breiten, von 3 bis 5 Hauptnerven durchzogenen, schwach zugespitzten oder stumpfen, ganzrandigen, kahlen, fast lederartigen Blättern und kleinen weißlichen Blüten in endständigen, aufrechten Trugdolden, heimisch in Vorderindien, auf Ceylon, in Hinterindien und Nordaustralien. Der Fruchtknoten aus 2 Karpellen und durch eine mediane Längsscheidewand in 2 Fächer geteilt; in jedem Fache zahlreiche Samenanlagen, von denen aber nur 1 bis 2, seltener bis zu 5 zu Samen ausgebildet werden. Die äpfelähnlichen kleinen Beerenfrüchte 4 bis 5 cm dick, außen glatt, grüngelb, sie bergen in einem sehr trockenen, gallertartigen, weißlichen Fruchtfleisch die im reifen Zustand scheibenförmigen, annähernd kreisrunden, 2 bis 2,5 cm breiten, bis 5 mm dicken, graugrünlichen, seidenglänzend behaarten, getrocknet innen sehr harten und hornartigen Samen. Letztere finden in Form der Tinktur, des Extraktes oder des in ihnen enthaltenen Alkaloides Strychnin gegen Rückenmarksleiden, Lähmungen, Impotenz, Verdauungsbeschwerden, Uebelkeit und Erbrechen während der Schwangerschaft, Trunksucht, bei chronischen Magen- und Darmkatarrhen Verwendung. Brechnuß ist ein starkes Gift auf das Rückenmark und die Herztätigkeit, größere Dosen erzeugen Starrkrampf, Kontraktion der sämtlichen Skelettmuskeln und führen den Tod herbei. Von den bis zu 5 %, durchschnittlich 2,5 bis 3 % in den Samen enthaltenen Alkaloiden Strychnin ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) und Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) ist letzteres weniger giftig und weniger wirksam, sonst sind beide physiologisch sehr ähnlich. Von weiteren Bestandteilen ist nur das in geringen Mengen vorkommende Glukosid Loganin zu nennen. — Aus den Rinden verschiedener südamerikanischer Strychnosarten, unter diesen hauptsächlich Strychnos toxifera Schomb., Str. Castelnaeana Weddell und Str. Crevauxii G. Planch. bereiten die Indianerstämme des tropischen Südamerikas starkwirkende, Curare benannte Pfeilgifte, welche auch vereinzelt in der Heilkunde gegen Starrkrampf, Epilepsie, Strychninvergiftung Verwendung finden (vgl. den Anhang zu diesem Artikel „Pfeilgifte und Pfeilgiftpflanzen“).

Solanaceen. Die Familie der Nachtschattengewächse ist reich an starkgiftigen Heilpflanzen. Atropa belladonna L., die Tollkirsche, eine ausdauernde, bis 1,8 m hohe Pflanze, heimisch in schattigen Bergwäldern Mittel- und Südeuropas, Vorderasiens und Südamerikas, liefert die medizinisch vielfach verwendeten Belladonnablätter, Folia Belladonnae, und die zurzeit weniger gebräuchliche Belladonnawurzel, Radix Belladonnae. Die Wurzel spindelförmig-zylindrisch, vielästig, fleischig, außen schmutzig weiß oder bleichgelb, innen gelblichweiß. Der Stengel kräftig, aufrecht, etwas kantig, dreigabelig verzweigt, grün, oft rötlich-

braun; die Blätter eiförmig oder eiförmig-elliptisch, spitz oder zugespitzt, bis über 2 cm lang, in den langen halbstielrunden Blattstiel verschmälert, ganzrandig, dünn, oberseits bräunlichgrün, unterseits graugrün, die jüngeren reichlicher behaart, die älteren fast kahl. Bei jedem Blattpaar das eine Blatt fast um die Hälfte kleiner als das andere. Die Blüten einzeln, selten zu zweien, blattwinkelständig, gestielt, nickend; die Krone glockenförmig, nach unten gelbgrün, am Rande braunviolett, der Saum fünflappig, die Lappen zusammengerollt. Die Frucht inmitten des fünfteiligen Kelches, eine kugelige, kirschgroße, glänzend schwarze Beere mit violettem Saft und einer Anzahl kleiner, hellbrauner Samen. Die ganze Pflanze stark giftig. Die getrockneten, zur Blütezeit von wildwachsenden Pflanzen gesammelten Blätter und Wurzeln sind innerlich und äußerlich als Beruhigungsmittel, Schlafmittel, Nervenmittel, bei Asthma, Keuchhusten, Hustenreiz, Gicht, Neuralgien usw. gebräuchlich. Alkaloidgehalt der lufttrockenen Blätter und Wurzeln 0,35 bis 0,40%. An erster Stelle das Atropin (= Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$, optisch inaktives Tropasäure-Tropin) sehr giftig, wirkt auf das periphere und das zentrale Nervensystem, verursacht Lähmung der nervösen Hemmungsvorrichtungen des Herzens, in größeren Gaben erregt es in hohem Grade die Tätigkeiten des Gehirns wie kein anderes Gift, verursacht Krampf- und Tobsuchtsanfälle; in der Medizin hauptsächlich zur Erweiterung der Pupille (als Mydriatikum). Ferner Hyoscyamin ($C_{17}H_{23}NO_3$), Scopolamin (wahrscheinlich = Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$), Atropamin (= Apoatropin, $C_{17}H_{21}NO_2$, wirkt nicht auf die Iris) und Belladonnin ($C_{17}H_{21}NO_2$). Daneben Cholin, Chrysatropasäure, Leukatropasäure usw. Alle Tropine — Atropin, Hyoscyamin (= l-Tropasäure-Tropin), Belladonnin, Homotropin, Scopolamin usw. — sind in der Wirkung gleich, die Abweichungen sind quantitativer Natur. Hyoscyamin wirkt weniger aufregend, dieses wie Hyoscin und Scopolamin wirken stärker schlafbegünstigend. — Von Datura stramonium L., einer einjährigen, bei uns bis 1 m hohen Pflanze mit kahlem, krautartigem, unten einfachem und rundem, oben gabeligem und kantigem, hohlem Stengel, heimisch im südlichen Rußland, an den Ufern und südlich des Kaspischen und Schwarzen Meeres, auf Schutthaufen in fast allen Weltteilen verwildert, sind die Blätter — Stechapfelblätter, Folia Stramonii — medizinisch im Gebrauch. Diese bis 20 cm lang, breiteiförmig, eilänglich bis lanzettlich, fast kahl, oberseits dunkelgrün, unten heller, ungleichbuchtig gezähnt (die großen Lappen mit noch 1 oder 2 Zahnpaaren), am Ende zugespitzt, nach unten keilförmig oder fast herzförmig in den walzigen, oberseits gefurchten Blattstiel übergehend. Die Blüten kurz gestielt, einzeln in den Stengel- und Astachsen. Der Kelch fünfkantig, bauchig-röhrig, fünfzähnig; die Blumenkrone fünflappig, trichterförmig, weiß, viel länger als der Kelch, mit gefaltenem, fünfzähnigem Saum. Fünf Staubfäden. Die Frucht eine in ihrem oberen Teile zweifächerige, am Grunde vierfächerige, außen mit zahlreichen starken Stacheln versehene, etwa walnußgroße Kapsel. Die zahlreichen Samen (früher gleichfalls gebräuchlich) schwarz, nierenförmig. In den Blättern 0,3 bis 0,4% Daturin (ein Basengemisch von 50 bis 70% Atropin, das übrige Hyoscyamin, Scopolamin usw.; s. unter Atropa belladonna). Anwendung wie Folia Belladonnae, besonders bei Asthma. — Hyoscyamus niger L., das schwarze Bilsenkraut, ein in allen Weltteilen, ausgenommen im hohen Norden und den heißen Zonen vorkommendes, weit verbreitetes, bis 60 cm hohes, ein- bis zweijähriges, giftiges Unkraut, die Stammpflanze der in der Heilkunde vielfach verwendeten Bilsenkrautblätter, Folia Hyoscyami. Der Stengel einfach oder verästelt, undeutlich fünfkantig, hohl und wie die Blätter mit klebrigen, zottigen Drüsenhaaren besetzt. Die bis 30 cm langen, eiförmigen bis länglichen, grundständigen Blätter spitz oder zugespitzt, sehr grob gezähnt, fast fiederspaltig buchtig, gehen in den bis 5 cm langen Blattstiel über. Die kleinen Stengelblätter eiförmig, sitzend, halbstengelumfassend und schwach herablaufend, buchtig gezähnt und meist auf jeder Blatthälfte mit 1 bis 4 großen, breiten, dreieckig-zugespitzten Zähnen. Alle Blätter weichhaarig, klebrig-zottig, schmutzig grün bis graugrün. Die Blüten am Stengel einzeln, achselständig, an der Spitze in einseitswendiger Aehre und fast sitzend. Der Kelch bleibend, krugförmig, fünfzähnig, drüsig behaart; die Blumenkrone trichterförmig, am Grunde schmutzig rotviolett, der Saum gelb und violett geadert, ungleich fünflappig. Fünf Staubgefäße. Die Frucht eine an ihrem Grunde bauchig erweiterte zweifächerige, mit einem Deckel sich öffnende, vom Kelche fast völlig umschlossene Kapsel mit zahlreichen schwarzbraunen, nierenförmigen Samen. Die gleichen Alkaloide wie bei Atropa belladonna, der Hyoscyamingehalt soll mindestens 0,07 betragen. Anwendung ähnlich den vorigen innerlich als beruhigendes und schlafbringendes Mittel, bei Atmungsbeschwerden, gegen Hustenreiz usw., meist in Form des Extraktes, äußerlich zu schmerzstillenden Umschlägen, zu Einreibungen, als Rauchmittel bei Asthma usw. — Die getrockneten Blätter von Duboisia myoporoides R. Brown (= Notalaea ligustrina Sib.), einem an der Ostküste Australiens, in Neukaledonien, auf Neuguinea wachsenden kleinen Baum von 4 bis 5 m Höhe, sind seit 1877 als Heilmittel im Gebrauch. Sie enthalten bis zu etwa 2,3% die Alkaloide Hyoscyamin, Hyoscin und Pseudohyoscyamin; das frühere Duboisin ist ein Gemenge dieser 3 Alkaloide. Anwendung wie die vorigen als schlafbringendes und beruhigendes Mittel usw. — Scopolia carniolica Jaquin (= Sc. atropoides Bercht. und Presl., Hyoscyamus Scopolia L.), die Tollwurz, eine kahle, aufrechte, 40 bis 60 cm hohe Staude, heimisch im östlichen und südöstlichen Europa, auf den Ostalpen, den Karpathen und den anschließenden Gebieten, hier und da in Bauerngärten gezogen. Die Blätter — Folia Scopoliae, Scopoliablätter, Altsitzerkraut — gleichen im Aussehen den Belladonnablättern ganz außerordentlich, sind schmal-länglich, nach oben breiter, oval-länglich bis breit-lanzettlich, in den Blattstiel verschmälert, bis 18 cm lang, ganzrandig, kahl, dünnhäutig, hellgrün, ohne weiße Punkte. Das beste Erkennungsmittel der getrockneten Blätter gegenüber den Belladonnablättern sind die Früchte, die sich zuweilen in der Droge finden

Bei Scop. carniolica ist die Frucht eine mit Deckel aufspringende, fast kugelige, zweifächerige Kapsel von 1 cm Durchmesser, von dem hellgrünen, dünnen, vergrößerten Kelche vollständig eingehüllt. Die zahlreichen Samen hellbraun, etwas nierenförmig, höckerig. Gesamtalkaloidgehalt an Hyoscyamin und vielleicht Hyoscin und Atropin 0,43 bis 0,50%. Anwendung ähnlich den Belladonnablättern. — Als weitere Giftpflanze ist noch der Tabak, Nicotiana tabacum L., anzuführen, eine bis 2 m hohe einjährige Pflanze mit einfachem, wenig verästeltem, drüsig behaartem Stengel, deren Blätter früher vereinzelt auch medizinische Verwendung fanden. Die Pflanze enthält in den unfermentierten Blättern zu 0,6 bis 8% das Alkaloid Nicotin ($C_{10}H_{14}O_2$), daneben Nicotein ($C_{10}H_{12}N_2$), Nicotimin ($C_{10}H_{14}N_2$), beide flüssig und das kristallisierte Nicotellin ($C_{10}H_8O_2$). Näheres über den Tabak s. in dem Artikel „Genußmittel“.

Rubiaceen. Eine Anzahl fast ausschließlich kultivierter Cinchonaarten, an erster Stelle Cinchona succirubra Pavon und Varietäten, ursprünglich heimisch an den Ostabhängen des nördlichen Teiles der südamerikanischen Kordilleren (in Kolumbien, Ekuador, Peru, Bolivien, in 1000 bis 3400 m Höhe), kultiviert hier, besonders aber in Britisch-Indien, auf Ceylon und Java, ferner in Westindien, Westafrika usw., sind die Lieferanten der pharmazeutisch reichlich verwendeten Chinarinde, Cortex Chinae (Cortex Cinchonae). C. succirubra ist ein immergrüner, hoher Baum mit dichter, umfangreicher, kugelförmiger Krone, die Blätter oft sehr groß, eiförmig bis breitelliptisch, am Grunde kurz in den Blattstiel verschmälert, oberseits dunkelgrün, kahl und fast glänzend, unterseits mattgrün, schwach flaumhaarig, alte Blätter oft blutrot, die Nebenblätter ziemlich groß, länglich, stumpf, schwach behaart, früh abfallend. Die Blüten groß, rosenrot, in großen Rispen an den Zweigenden. Von den zwei Handelssorten der Rinde, der Fabrikrinde und der Drogistenrinde, stammt die erstere von verschiedenen Cinchonaarten und dient ausschließlich der Chininbereitung. Unter Drogistenrinde, der pharmazeutisch allein zulässigen Ware, ist nur die Rinde von der in Südasien kultivierten C. succirubra zu verstehen. Chinarinde wird innerlich als Fiebermittel, kräftigendes Mittel, Magenmittel, als Styptikum bei Diarrhöe, gegen innere Blutungen, äußerlich zu Zahnpulver, Gurgelwasser usw. verordnet. Chinin besitzt antipyretische und antiseptische Wirkung, es ist ein spezifisches Gift gegen die niederen Organismen (Plasmodien), welche die Wechselfieber, die Malariaerkrankungen verursachen. Chinin erniedrigt die Bluttemperatur und setzt im Nervensystem die Erregbarkeit herab, lokal wirkt es leicht reizend. Kultivierte Rinden zeigen einen Alkaloidgehalt von meist bis 9%, mindestens aber 5%, der Gehalt steigt selbst bis auf 17%. Neben dem Chinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$, das therapeutisch wichtigste Alkaloid) das Chinicin (= Chinotoxin, isomer dem Chinin), Chinidin (= Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, stereoisomer mit Chinin), Cinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O$), Cinchonidin ($C_{19}H_{22}N_2O$) und die 3 isomeren Cinchotin, Cinchamidin und Cinchonamin. Neben diesen wichtigeren Alkaloiden noch Paricin ($C_{16}H_{18}N_2O$), Homocinchonidin und eine Anzahl anderer. — Ein neueres Arzneimittel, die Johimberinde, Cortex Yohimbe, stammt von Corynanthe Yohimbe K. Schum., einem in Kamerun bzw. Westafrika heimischen, 10 bis 15 m hohen Waldbaum. Die Rinde kommt in bis 75 cm langen, mehr oder weniger eingerollten, zum Teil auch flachen, 2 bis 10 mm dicken, rötlichbraunen Stücken in den Handel. Sie enthält verschiedene Alkaloide, das wichtigste ist das Yohimbin ($C_{22}H_{30}N_2O_4$, kristallinisch, sehr giftig, der Methylester der unwirksamen und ungiftigen Yohimboasäure), gerühmt als ein den Geschlechtsbetrieb steigerndes und lokal unempfindlich machendes Mittel. Von begleitenden nichtgiftigen und unwirksamen Basen ist nur das Yohimbenin ($C_{35}H_{45}N_3O_6$) näher bekannt. — Uragoga Ipecacuanha Baillon (= Cephaelis Ipecacuanha Willdenow, Psychotria Ipecacuanha Müller Arg. s. Stokes), eine kleine halbstrauchartige Pflanze mit unter dem Boden kriechenden, knotig-gegliederten, holzigen Stämmchen, vierkantigem, einfachem oder wenig verästeltem Stengel und gegenständigen, kurz gestielten, verkehrt-eiförmigen, ganzrandigen Blättern, wildwachsend in feuchten, schattenreichen Wäldern Südbrasiliens (hauptsächlich im südwestlichen Teile von Matto Grosso, ferner in Para, Bahia, Amazonas, Rio de Janeiro, San Paulo usw., zwischen 8 bis 22° südlicher Breite), seit einigen Jahren auch auf der malaiischen Halbinsel in Kultur. Medizinisch gebräuchlich sind die getrockneten, höchstens 5 mm dicken, bis 15 cm langen, wurmförmig gekrümmten, an den Enden etwas verdünnten Wurzeln, welche außen durch zahlreiche, dicht aufeinander folgende rundliche Wülste der meist graubraunen, oft schwärzlichbraunen, hier und da bis auf den Holzkörper eingeschnürten Rinde eigentümlich geringelt-knotig erscheinen. An Alkaloiden in der Rinde bis 4% Emetin (das Emetin des Handels ist kein einheitlicher Körper, besteht aus dem amorphen Emetin, $C_{30}H_{44}N_2O_4$, brechenerregend, dem kristallinischen Cephaelin, $C_{28}H_{40}N_2O_4$ und dem kristallinischen, nicht näher untersuchten Psychotrin); daneben die glukosidische Ipecacuanhasäure. Verwendung der Wurzel in kleinen Gaben innerlich als auswurfbeförderndes und schweißtreibendes Mittel usw., als Spezifikum gegen die Ruhr, in großen Gaben als Brechmittel (zu diesen Gebrauch jetzt veraltet).

Lobeliaceen. Von der in den östlichen und mittleren Vereinigten Staaten von Nordamerika einheimischen und in Newyork und Massachusets kultivierten einjährigen Lobelia inflata L. werden die getrockneten, gegen Ende der Blütezeit gesammelten oberirdischen Teile bei asthmatischen Zuständen als Betäubungsmittel, als schweißtreibendes und auswurfbeförderndes Mittel verwendet. Der bis 60 cm hohe Stengel furchig-kantig, wenig ästig, markig oder auch hohl, im unteren Teile oft rotviolett und besonders an den Kanten zottig-rauhhaarig, oben fast glatt. Die Blätter wechselständig, einfach, bis 7 cm lang, im unteren Teile des Stengels länglich, stumpf, in den Blattstiel verschmälert, im oberen Teile allmählich kleiner, eiförmig bis lanzettlich, sitzend, alle unregelmäßig kerbig-gesägt, beiderseits zerstreut behaart. Der Blütenstand eine einfache, einseitswendige, end- oder achsel-

ständige Traube. Die Blüten gestielt, fünfzählig, von einem spitz eiförmigen Vorblatte getragen, die Kelchabschnitte lineal oder pfriemlich und abstehend. Die Krone weißlich oder hellbläulich, zweilippig, die Oberlippe bis auf den Grund gespalten. Die 5 Staubfäden im oberen Teile miteinander verwachsen; der Fruchtknoten unterständig, zweifächerig; die Kapsel braun, aufgeblasen, fast kugelig oder verkehrt-eiförmig, vielsamig. Das Kraut enthält etwa 0,25% Alkaloide, darunter das wirksame Lobeliin ($C_{18}H_{23}NO_2$[?]), an Lobeliasäure gebunden, ein sehr giftiger Körper, wirkt in kleinen Gaben wie Nikotin, in größeren wie Atropin, verursacht Speichelfluß, Uebelkeit, Erbrechen, Durchfall, Lähmung des Zentralnervensystems usw.

5b) Glukoside führende Pflanzen. Glukoside sind meist kristallisierbare und in Wasser meist lösliche Substanzen von bitterem Geschmack, welche unter dem Einfluß eines Fermentes oder beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, zuweilen schon beim Kochen mit Wasser leicht in einen Zucker und einen oder mehrere andere Stoffe verschiedener Art gespalten werden.

Farne. Von Dryopteris filix mas (L.) Schott (= Aspidium filix mas (L.) Swartz, Nephrodium filix mas Michaux, Polystichum filix mas Roth, Polypodium filix mas L.) ist der von den Wurzeln, Spreuschuppen und abgestorbenen älteren Teilen befreite Wurzelstock mit den daransitzenden Blattbasen, die Farnwurzel, Johanniswurzel, Rhizoma Filicis als Bandwurmmittel sehr geschätzt. Eine gesellschaftlich wachsende, bei uns sehr häufige ausdauernde Bergpflanze, in Wäldern und Gebüschen durch fast ganz Europa, einem Teile Asiens, in Nordamerika, Mexiko, in den Gebirgen Südamerikas usw. Der Wurzelstock fast flach im Boden hinkriechend, schief, bis 30 cm lang, bis 5 cm dick, auf allen Seiten von schwarzbraunen, absteigenden Wurzelfasern und dicht gedrängten, bogenförmig gekrümmten, aufsteigenden, etwas zusammengedrückten, zahlreiche rostbraune Spreuschuppen tragenden Wedelbasen bedeckt. Die jungen Blätter schneckenartig eingerollt und völlig von Spreuschuppen umgeben; die Wedel bis 1 m lang, doppelt gefiedert, im Umriß lanzettlich bis länglich-lanzettlich. Die einzelnen Fiedern sehr kurz gestielt, aus breitem Grunde lineal-lanzettlich; die Fiederchen sitzend, länglich-lineal, kerbig-sägezähnig, getrennt oder am Grunde verwachsen. Auf der Unterseite der letzteren zu beiden Seiten der Mittelrippe zweireihig angeordnet die Fruchthäufchen. An Glukosiden sind zu nennen: 1,5 bis 2,5% Filixsäure oder Filicin ($C_{35}H_{38}O_{12}$), Albaspidin ($C_{25}H_{32}O_8$), Aspidin ($C_{23}H_{32}O_7$), Filmaron ($C_{47}H_{56}O_{16}$) und Flavaspidinsäure ($C_{24}H_{28}O_8$), alle Phloroglucinderivate. Ferner etwa 10% Filixgerbsäure, Harz, Zucker, fettes und ätherisches Oel usw.

Araceen. Arum maculatum L., der Aronstab, eine ausdauernde giftige Staude mit weißem, fleischigem, rundlichem, knolligem, kaum walnußgroßem Wurzelstock und aufrechten, langgestielten, spieß-pfeilförmigen, ganzrandigen, glänzenden, kahlen, grünen, braun gefleckten Blättern. Heimisch in schattigen, etwas feuchten Laubwäldern in Mitteleuropa, von Norditalien bis Skandinavien. Der Blütenstand von einer grünlichweißen, oben kapuzenförmigen, unten zusammengerollten, welkenden Scheide umgeben; die Blüten einhäusig, ohne Blütenhülle, dicht um den von der Scheide umschlossenen fleischigen Blütenkolben angeordnet, dessen verdickte, gelblich bis dunkelrote, nackte Spitze aus der Scheide etwas hervorragt. Die weiblichen Blüten an der Basis des Kolbens, die männlichen in geringer Entfernung darüber. Zwischen den männlichen und weiblichen Blüten und oberhalb der letzteren einige steril gewordene Blüten von haarförmiger Gestalt. Die Frucht eine fleischige, eiförmige, fast erbsengroße, einfächerige, rote Beere mit 1 bis 4 Samen. Die frische Pflanze besitzt in allen Teilen, besonders in der Wurzel und den Beeren ein giftiges Saponin, das der getrockneten Pflanze fehlt. Früher war der Wurzelstock als Tubera s. Radix Ari, Radix Aronis offizinell. — Acorus calamus L. (= Acorus aromaticus Gilib.), der Kalmus, eine ausdauernde, bis 1,2 m hohe Pflanze der gemäßigten Klimate der ganzen nördlichen Erdhälfte, an Fluß- und Teichufern, auf sumpfigem Boden, zuweilen auch in Kultur. Der geringelte, horizontal kriechende, verästelte, bis mehrere Dezimeter lange, etwas hin- und hergebogene, frisch fleischige Wurzelstock kommt getrocknet (geschält und ungeschält) als Kalmuswurzel, Rhizoma Calami in den Handel. Er zeigt oberseits abwechselnd spitzdreieckige, etwas vertiefte Blattnarben, seitlich stellenweise die Ast- und Schaftnarben und unterseits die kleinen, kreisförmigen, vertieften, in einfachen oder doppelten, zickzackartigen Linien angeordneten Wurzelnarben. Die Blätter lineal- oder schmal lineallanzettlich, schwertförmig, reitend, bis 1,2 m hoch, 5 bis 20 mm breit. Der Blütenstengel bis 1 m hoch, etwas zusammengedrückt dreikantig, nach unten auf der einen Seite blattartig, auf der anderen eine Rinne, aus der der schlank kegelförmige, endständige, etwas aufwärts gebogene Blütenkolben hervortritt; oberhalb des Kolbens läuft der Schaft in ein langes, schwertförmiges Blatt aus. Der Blütenkolben dicht mit zahlreichen Blüten besetzt, ohne Scheide. Jede Blüte mit 6 grünlichen Hüllblättchen. 3 Staubfäden. Der dreifächerige oberständige Fruchtknoten mit sitzender Narbe; die Frucht eine schleimige, wenigsamige Beere. Im Wurzelstock bis 3,5% ätherisches Oel mit Asaron usw., Acorin (ein Bitterstoff), Calamin (ein Alkaloid) usw. Anwendung wegen des Bitterstoffes und des ätherischen Oeles als Magenmittel und Stärkungsmittel.

Liliaceen. Verschiedene afrikanische Arten der Gattung Aloë liefern durch Eindicken und Eintrocknenlassen eines in ihren Blättern enthaltenen Saftes die medizinisch gebräuchliche Aloë. An erster Stelle ist Aloë ferox Miller zu nennen, eine ausdauernde, bis 6 m hohe Pflanze mit zahlreichen, rosettenförmig angeordneten, sitzenden, oft zweireihigen, stengelumfassenden, lanzettlichen, bis 60 cm langen dornigen, dicken, fleischigen, saftreichen Blättern und schön rot gefärbten, auf langem Schaft oder Stengel in Aehren oder Trauben stehenden Blüten, heimisch im tropischen und subtropischen Afrika, beson-

ders im Kapland. Daneben Aloë africana Miller, Aloë succotrina Lam., u. a. Neben der in Deutschland und Oesterreich pharmazeutisch allein zulässigen glänzenden, sogenannten Kapaloë kommt aus Westindien eine von einigen verwandten Aloëarten gewonnene, hauptsächlich in England gebräuchliche matte, sogenannte Barbadosaloë in den Handel. Andere Handelssorten sind von geringerer Bedeutung. Die Verwendung ist in kleinen Gaben als Magenmittel, in größeren als Abführmittel und als ein die Menstruation beförderndes Mittel. Wirksam sind das bittere Aloin (ein Anthraglukosid) und das Aloë-Emodin (eine dem Emodin isomere Verbindung).

Keine medizinische Verwendung findet die in ihren Früchten giftige Einbeere, Paris quadrifolia L., eine bis 30 cm hohe ausdauernde Pflanze mit dünnem, kriechendem Wurzelstock, häufig in schattigen Laubwäldern und feuchten Waldungen von Mittel- und Nordeuropa. Der einfache Stengel zeigt an der Spitze einen Wirtel von 4 sitzenden, elliptischen bis breit-eiförmigen, zugespitzten, netznervigen Blättern. Die Blüten einzeln, gipfelständig, gestielt, zwitterig. Ein bleibendes, acht- bis zehnteiliges, sternförmig ausgebreitetes Perigon, die äußeren 4 bis 5 Perigonblätter kelchartig, hellgrün, lanzettlich, die inneren 4 bis 5 blumenblattartig, grünlichgelb, linealisch. 8 oder 10 Staubgefäße, dem Grunde des Perigons eingefügt. Die Frucht eine fleischige, vier- oder fünffächerige, blauschwarze Beere, von den 8 bis 10 grünen bleibenden Perigonblättern umgeben. In jedem Fache 2 bis 4 braune Samen. Die giftigen Beeren enthalten Paristyphnin ($C_{38}H_{64}O_{18}$, spaltbar in Zucker und Paridin, $C_{16}H_{28}O_{7}$). — Urginea maritima (L.) Baker (= Scilla maritima L.), die Meerzwiebel, eine ausdauernde Pflanze, wildwachsend an den Gestaden des Mittelmeeres bis in die Vorländer. Die Zwiebel, Bulbus Scillae, Meerzwiebel, Mäusezwiebel, ist rundlich-eiförmig, schuppig, durchschnittlich etwa 15 cm dick und ebenso hoch, zuweilen bis 2½ kg schwer und bis 30 cm dick, wird im Herbst von mehrjährigen Pflanzen gesammelt. 10 bis 20 nach der Blüte erscheinende lanzettliche, zugespitzte, bis über 30 cm lange Blätter. An dem 60 bis 90 cm hohen runden Schaft in langer Traube zahlreiche kleine, weiße, gelbliche oder auch rote sternförmige Blüten mit kurzen, unten mit Anhängseln versehenen Brakteen. Das Perigon sechsteilig; 6 Staubgefäße. Die Frucht länglich, stumpf-dreiseitig, gefurcht, dreifächerig vielsamig, die Samen flach. Pharmazeutisch gebräuchlich sind nur die zerschnittenen, getrockneten mittleren Zwiebelschalen, nicht auch die äußeren häutigen und die innersten sehr fleischigen und sehr schleimigen Schuppen. Die frische Zwiebel rötet die Haut und zieht Blasen, dient zur Rattenvertilgung; die Droge findet innerlich als Herzmittel, harntreibendes-, auswurfbeförderndes Mittel und als Brechmittel Anwendung. Das wirksame Prinzip ist das Scillitoxin (übt starke giftige Wirkung auf das Herz aus), weitere Bestandteile sind Scillin (ein reizender Stoff), Scillipikrin (harntreibend), Sinistrin (Kohlenhydrat), Traubenzucker usw. — Convallaria majalis L., das Maiglöckchen, liefert in den Blättern und Blüten eine in neuerer Zeit bei Herzleiden und Wassersucht gerühmte Droge, Herba Convallariae, Maiglöckchenkraut. Die Pflanze findet sich bei uns in Laubwäldern und schattigen Hainen. Aus den Endtrieben des kriechenden Wurzelstockes entspringen 2 bis 3 langgestielte, bis 20 cm lange und bis 4 cm breite, elliptische, zugespitzte, in den Blattstiel verlaufende, ganzrandige, etwas längsfaltige, oberseits graugrüne, unterseits hellgrüne Laubblätter, welche am Grunde den Schaft mit einer häutigen rötlichen Scheide einhüllen. Der Blütenschaft einzeln, kahl, nackt, 10 bis 15 cm lang, endet mit einer einseitswendigen, sechs- bis zwölfblütigen Traube. Die Blüten weiß, einzeln, gestielt, aus der Achsel eines kleinen häutigen Deckblattes entspringend, nickend, wohlriechend. Das Perigon kugelig-glockig, bis zur Hälfte sechsspaltig, die Lappen eirund, etwas zugespitzt und zurückgerollt. Sechs mit der Basis des Perigons verwachsene Staubblätter, ein dreifächeriger oberständiger Frucktknoten, die Frucht eine drei- bis sechssamige kugelige Beere. Als wirksame Stoffe die Glukoside Convallarin und Convallamarin, letzteres bedingt die Herzwirkung. Giftig.

Smilacaceen. Eine Smilaxart Mexikos, welche ist noch nicht näher bekannt, liefert die bei uns als schweißtreibendes und blutreinigendes Mittel gebräuchliche Sarsaparillwurzel, Radix Sarsaparillae. Von Sarsaparillwurzeln liefernden Smilaxarten werden genannt: Smilax medica Schlechtendal u. Chamisso, Sm. syphilitica H. B. Kunth, Sm. officinalis H. B. Kunth, Sm. papyracea Duhamel, Sm. cordato-ovata Rich., Sm. ornata Hook. fil., Mittel- und Südamerika. Von den verschiedenen zentralamerikanischen und mexikanischen Handelssorten ist nur die sogenannte Honduraswurzel bei uns offizinell, diese kommt über die Häfen der Westküste von Guatemala, aus Mexiko, Honduras und Kostarika, San Salvator und Panama nach New York und London auf den Markt. Gebräuchlich sind die sorgfältig gewaschenen und getrockneten, außen graubräunlichen bis rötlichgelben, bis 1 m und darüber langen, etwa bis 5 mm dicken, meist unverästelten, biegsamen Nebenwurzeln, nicht die Wurzelstöcke. In der Droge die Saponine Parillin, Smilasaponin und Sarsasaponin.

Moraceen. Von Cannabis sativa L., dem Hanf, einer einjährigen, bis 3 und mehr Meter hohen krautigen Pflanze, heimisch wahrscheinlich im südlichen und westlichen Asien, wird die seit langer Zeit in Europa, Afrika, später auch in Amerika als Faserpflanze kultivierte Form, aus deren Früchten — Fructus Cannabis — zu durchschnittlich 30 bis 40% ein fettes Oel gewonnen wird und die ostindische Varietät Cannabis indica Lamarck unterschieden. Letztere ist allein dadurch kenntlich, daß sich in ihr ein harzartiger Stoff entwickelt, der in unseren kälteren Klimaten der Pflanze fast vollständig fehlt. In wärmeren Bezirken Ostindiens wird die Pflanze der narkotischen Eigenschaften wegen kultiviert, in kälteren Zonen bildet sie auch dort kein Harz. Der Stengel aufrecht, undeutlich vierkantig, hohl, kurz rauhhaarig und bei der allein gebräuchlichen weiblichen Pflanze sehr verästelt. Die Blätter langgestielt, die unteren gegenständig, gefingert drei- bis sieben- (seltener neun-) zählig, die oberen wechselständig, gegen die Spitze zu einfacher und kleiner, am Grunde mit 2 freien, feinen, lineal-lanzettlichen Nebenblättern (in

der offizinellen Droge -- Herba Cannabis indicae -- die Blätter dreizählig oder ungeteilt und sitzend). Die Teilblättchen lineal-lanzettlich, beiderseits zugespitzt, am Rande scharf gesägt, oberseits kahl oder kurz behaart, unterseits länger behaart. Die Blüten zweihäusig; die weiblichen Blüten in achselständigen beblätterten gedrängten Blütenschwänzen, die einzelne Blüte in der Achsel gefalteter Tragblätter, aus einem becherförmigen, dünnhäutigen Perigon und dem Fruchtknoten mit 2 langen Narben. Die männlichen Blüten in achsel- und endständigen Trauben, die Blüten hängend, die Hülle fünfblättrig, die 5 Staubfäden am Grunde der Kronenblätter angeheftet. Die Frucht bis 5 mm lang, breit eiförmig, etwas zusammengedrückt, einsamig. Gebräuchlich sind die getrockneten blühenden, von den größeren Laubblättern und Stengeln befreiten Spitzen in Ostindien kultivierter weiblicher Pflanzen (männliche Pflanzen sind weniger wirksam), in der Droge die Blütenstände mit den Blättern durch ein aus zahlreichen Drüsenhaaren ausgeschiedenes Harz zusammengeklebt. Von der im Orient Haschisch benannten Droge werden verschiedene Handelssorten (Gunjah oder Ganja, Bhangair, Charras oder Churrus) unterschieden. Sie enthält 0,3% ätherisches Oel und etwa 20% Harz; in letzterem sind als wirksame Stoffe Cannabin (ein Glukosid, besitzt die hypnotische Wirkung), Tetanocannabin (ein krampferzeugender Stoff), Oxycannabin und Cannabinin nachgewiesen. Von anderer Seite werden Cannabindon und besonders Cannabinol ($C_{19}H_{33}O$, ein einwertiger Alkohol) als die wirksamen Verbindungen angegeben. Die Droge dient als Schlafmittel, Betäubungsmittel und harntreibendes Mittel, bei Lungenkrankheiten, Katarrhen, Keuchhusten, Migräne, Wassersucht, äußerlich bei Asthma usw., verliert jedoch mit dem Alter an Wirksamkeit. Haschisch wird von den Indiern gekaut, in Südamerika, Südafrika und Aegypten geraucht, es erregt die Phantasie in ungewöhnlich starker Weise und ruft Sehstörungen durch Erweiterung der Pupille und Erregung der Netzhaut hervor.

Polygonaceen. Zu den wichtigsten Arzneipflanzen zählt der Rhabarber, Rheum palmatum L., Rheum tanguticum (Maxim.), Tschirch und Rh. officinale Baillon, dessen Wurzelstock als Rhizoma Rhei in den Handel kommt und in allen Arzneibüchern Aufnahme gefunden hat. Als Stammpflanze des besten Rhabarber wird Rheum palmatum L. angenommen, doch sind sehr wahrscheinlich mehrere Rheumarten an der Lieferung der Droge beteiligt. Ausdauernde Stauden von 1 bis 2 m Höhe, wildwachsend auf den Bergen des westlichen und nordwestlichen China und der angrenzenden Gebiete Tibets. Der sehr starke, innen hohle Stengel trägt sehr große, langgestielte, mit herzförmigem Grunde eiförmige, handförmig gelappte und zugespitzte Blätter, am Grunde der Blattstiele eine häutige, zweiteilige Tute. Die sehr zahlreichen weißen oder grünlichweißen Blüten in großen, dichten, traubigen Rispen. Das Perigon sechsteilig; 6 bis 9 am Grunde des Perigons befestigte Staubgefäße. Der Fruchtknoten dreikantig; die Früchte rötlich, geflügelt. Pharmazeutisch gebräuchlich ist nur der Wurzelstock älterer, am besten mindestens 10 Jahre alter Pflanzen. Gesammelt wird kurz vor der Blütezeit und nach der Samenreife, man entfernt die Blattreste, Knospen, Wurzeln und Rinde, spaltet die größeren Stücke quer und längs, durchbohrt sie, schnürt auf und trocknet an der Luft im Freien unter Bäumen, weniger unter dem Dache der Häuser. Später werden die Stücke in den Versandhäusern nochmals geschält, geputzt, nachgetrocknet und kommen dann nach Herkunft und Bearbeitungsweise in die verschiedenen Sorten sortiert über Shensi, Kanton, Shanghai usw. in den Handel. Pharmazeutisch zulässig ist allein die am höchsten bewertete Shensi-Rhabarbersorte, feste, mehr oder weniger beschnittene, zylindrische, kegelförmige oder fast kugelige Stücke von körnigem Bruch, außen hellgelb. Von den vielen chemischen Stoffen des Rhabarbers sind als wirksam 2 Gruppen von Glukosiden zu nennen, die Tannoglukoside (wirken adstringierend, stopfend) und die Anthraglukoside und deren Spaltungsprodukte (Chrysophanein und Chrysophansäure, Rheumemodin, Isoemodin, Rhein, Rheochrysin usw., alle diese wirken abführend). Anwendung in kleinen Dosen als Magenmittel, in größeren Dosen Durchfall stillend, in großen Dosen als Abführmittel.

Ranunculaceen. Als Giftpflanzen sind Helleborus niger L., die schwarze Nieswurz, H. foetidus L., die stinkende Nieswurz und H. viridis L., die grüne Nieswurz, zu nennen, zweijährige oder ausdauernde Pflanzen, heimisch in Gebüschen und an Waldrändern des mittleren und südlichen Europa, die letzteren zwei seltener. Bei H. niger L. der dunkelbraune, zylindrische Wurzelstock rings mit Wurzeln besetzt, im Alter vielköpfig, dick und knorrig, treibt aus jedem Kopfe eine Knospe. Die Blätter alle wurzelständig, langgestielt, fußförmig mit 7 bis 9 glatten, kurz gestielten, lederartigen, verkehrt länglich-lanzettförmigen, kahlen, gegen die Spitze entfernt gesägten, oben dunkel-, unten hellgrünen Blättchen. Der Blütenschaft aufrecht, einfach, blattlos, grün, im unteren Teil oft rötlich, mit 1 bis 3 von einem Niederblatt gestützten großen Blüten. 5 große, blumenblattartige, weiße, oft rötlich angehauchte, am Grund grünliche Kelchblätter. Die Kronblätter zahlreich, klein, kurz gestielt, grünlichgelb, zu Honigbehältern umgebildet. Zahlreiche Staubfäden, 2 bis 9 Fruchtblätter, ebensoviele nach außen gebogene Griffel. Die Frucht eine an der Bauchnaht der Länge nach aufspringende Balgkapsel. Blütezeit November bis März. H. foetidus L. besitzt ästige, holzige, schwarzbraune Pfahlwurzel und beblätterten, bis 40 cm hohen, aufrechten Stengel. Die Wurzelblätter fußförmig, langgestielt, mit scheidigem Grund, aus 7 bis 9 schmallanzettlichen, spitzen, feingesägten, lederartigen, dunkelgrünen, kahlen Blättchen gebildet. Die Stengelblätter mit breitem, scheidenartigem Stiel und 3 bis 7 sehr kleinen verkümmerten Blättchen. Die Deckblätter eiförmig; der Blütenstand rispigdoldentraubig. Die Blüten nickend; 5 keilförmige, blaßgrüne, oft rot berandete Kelchblätter. Blütezeit anfangs des Frühlings. H. viridis L. hat mehrköpfig-ästigen, braunen, horizontalen, in seinem unteren Teile oft kriechenden Wurzelstock. Der Stengel gabelig verästelt, nur an den Verästelungen beblättert, einblütig. Die Wurzelblätter langgestielt, fußförmig, hellgrün, mit 7 breitlanzettlichen, beiderseits ver-

schmälerten, scharf gesägten, zugespitzten, papierartigen Blättchen; die Stengelblätter ungestielt, fünf- und zuletzt dreispaltig. Die Blüten nickend, groß; die Kelchblätter eirund, grün mit rötlichem Rande. Blütezeit März bis April. Alle 3 Arten enthalten die beiden giftigen Glukoside Helleborin ($C_6H_{10}O$) und Helleborein ($C_{37}H_{56}O_8$). Arzneilich zurzeit nicht mehr in Verwendung. Der Genuß erwirkt Erbrechen, Pupillenerweiterung, Herzlähmung usw., das Pulver erregt heftiges Niesen. — Als Herzgift findet in neuerer Zeit das früher nur als Volksmittel gebräuchliche Kraut des Frühlingsadonis, Adonis vernalis L. (= A. apennina Jacq.), einer bei uns auf sonnigen Hügeln und Weiden stellenweise häufigen ausdauernden Pflanze, und das Kraut des Sommeradonis, Adonis aestivalis L. (= A. miniatus Jacq., A. flavus Schlecht.), einer einjährigen, auf kalk- und tonhaltigem Ackerboden durch ganz Deutschland verbreiteten Pflanze medizinische Verwendung. A. vernalis besitzt meist mehrköpfigen, reich bewurzelten, dunkelbraunen Wurzelstock, aufrechte, einfache oder verästelte, stielrunde, etwas behaarte, bis 30 cm hohe Stengel und zerstreut sitzende, am Grunde stengelumfassende, kahle oder schwach behaarte, handförmig-vielspaltige bis fiederteilig-vielspaltige Blätter. Die Blüte meist vereinzelt, endständig, überhängend, mit leicht abfallendem, außen behaartem, fünfblättrigem, gelblichgrünem bis bräunlichgrünem Kelch, die Blätter kahnförmig ausgehöhlt, an der Spitze meist gezähnt. 10 bis 20 länglich-spitze oder fast spatelförmige, glänzend zitronengelbe, kahle Blumenblätter; zahlreiche Staubblätter. Die zahlreichen Früchtchen zu einer fast kugeligen oder eiförmigen Sammelfrucht zusammengedrängt. Bei A. aestivalis der Stengel einfach oder nach oben etwas verästelt, gefurcht und kahl. Die Blätter zwei- bis dreifach gefiedert, die Blättchen linealig, stengelumfassend, an den unteren Blättern breiter und gestielt, kahl. Die Blüte einzeln und endständig, der Kelch fünfblättrig, die Kelchblätter fest an die ausgebreiteten 5 bis 7, meist 8 Kronblätter angedrückt. Letztere doppelt so lang wie die Kelchblätter, länglich-eirund, mennigrot oder gelb, am Grunde mit einem mehr oder weniger deutlichen schwarzen Fleck (dieser kann auch fehlen). Zahlreiche Staubgefäße. Die zahlreichen Früchtchen etwas zusammengedrückt, kugelig bis schief eiförmig, oberseits geschnabelt, am Grunde spitz gezähnt. A. vernalis enthält das Herzgift Adonidin (kein einheitlicher Körper, ein Gemenge verschiedener Substanzen, von denen das Pikroadonidin das wirksame Prinzip sein soll). A. aestivalis enthält zu 0,25% ein dem Adonidin ähnliches Glukosid Adonin ($C_{24}H_{40}O_9$). Anwendung an Stelle von Digitalis bei Herzleiden und Wassersucht.

Rosaceen. Der ursprünglich in China und Vorderasien heimische, seit Jahrtausenden als Kulturpflanze in den warmen gemäßigten Zonen, besonders im Mittelmeergebiet, jetzt auch in Kalifornien usw. in größerem Maßstabe kultivierte Mandelbaum, Prunus amygdalus Stokes = Prunus amygdalus Stokes var. amara et dulcis DC., ein Strauch oder Baum von 5 bis 6 m Höhe, enthält in seinen Samen, Semen Amygdali, den süßen wie bitteren Mandeln (in ersteren bis 55%, in letzteren bis 50%) fettes Oel, in den bitteren Mandeln außerdem die giftige Blausäure. Die Frucht eine trockene Steinfrucht mit filzig behaarter Fruchtschale, der äußere Teil der Fruchtschale hartfleischig, der innere als Steinschale ausgebildet. Gewöhnlich ist nur ein etwas abgeplatteter, unsymmetrisch-eiförmiger, etwa 2 cm langer, bis 1,5 cm breiter und bis 1 cm dicker Samen (die bekannten Mandeln) ausgebildet. Bittere Mandeln enthalten bis zu 3,5% ein Glukosid Amygdalin, spaltet sich bei Gegenwart von Wasser durch das eiweißartige Ferment Emulsin in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Traubenzucker und Blausäure. Süße Mandeln besitzen kein Glukosid. Ein aus bitteren Mandeln gewonnenes Bittermandelwasser dient als beruhigendes Mittel für die sensiblen Nerven der Kehlkopfschleimhaut bei Hustenreiz und als Fiebermittel. Das fette Oel, Oleum Amygdalarum, Mandelöl, kommt in den Handel als sogenanntes englisches und französisches Oel, ersteres aus echten Mandeln in England, Frankreich, Oesterreich, Italien usw. gepreßt, letzteres meist aus Pfirsichkernen, den Samen von Prunus nana Jess. und Pr. persica Jess., erhalten. Mandelöl dient innerlich als mildes Laxans, als reizmilderndes Mittel bei entzündlichen Zuständen der Verdauungs- und Luftwege, als Antidot bei scharf wirkenden Mitteln. — Als Bandwurmmittel sind die Blüten von Hagenia abyssinica Gmelin (= Brayera anthelmintica Kunth), die Kosoblüten, Flores Koso, sehr geschätzt. Ein in den Gebirgen Abyssiniens, am Kilimandscharo und im Usambaragebirge heimischer, bis 20 m hoher Baum mit unterbrochen gefiederten Blättern, die Blättchen länglich lanzettförmig, gesägt, unten und am Rande zottig, die Nebenblätter groß, dem am Grunde verbreiterten Blattstiele angewachsen. Die Blüten gestielt, in sehr ästigen, achselständigen, dicht drüsig behaarten, polygam-zweihäusigen Rispen, die männlichen Blütenstände grün, locker, die weiblichen rotviolett, sehr dichtblütig. Nur die getrockneten abgeblühten weiblichen, bis 30 cm langen Blütenstände bezw. die abgereppelten Blüten sind pharmazeutisch gebräuchlich. Die weiblichen Blüten mit mittelständigem Fruchtknoten, das Rezeptakulum (der Blütenboden) behaart, fast kreiselförmig, innen krugförmig vertieft, oben durch einen Ring verengt, mit je einem vier- bis fünfblättrigen Außen- und Innenkelch. Die äußeren rötlichen Kelchblätter flach ausgebreitet und etwa dreimal länger als die inneren, nach außen zu umgeschlagenen Kelchblätter; 2 stengelumfassende, rotviolette, rundliche Vorblätter. Etwa 20 sterile Staubgefäße (Staminodien); 2 bis 3 Fruchtblätter, von denen gewöhnlich nur eines sich zu einer Schließfrucht entwickelt. Die Wirkung als Bandwurmmittel beruht auf dem Gehalt an Kosotoxin, daneben Kosidin, Kosoin, Protokosin, bis 24% Gerbstoff usw.

Leguminosen. Caesalpinioideen. Von Cassiaarten liefern Cassia angustifolia Vahl und C. acutifolia Delile die als Abführmittel gebräuchlichen Sennesblätter, Folia Sennae. Offizinell sind zurzeit in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz allein die Blätter der ersteren Art, welche ursprünglich in Arabien, an der Ostküste Afrikas und in Vorderindien heimisch, an der Südspitze von Vorderindien (Tinnevelly) und auf Ceylon in der Varietät

royleana Bisch. in großem Maßstabe angebaut wird. Andere Cassiaarten spielen als Stammpflanzen für Sennesblätter im europäischen Handel nur eine untergeordnete Rolle. C. angustifolia ist ein unscheinbarer, etwa 1 m hoher Strauch mit rundem, glattem Stengel und paariggefiederten, fünf- bis siebenjochigen Blättern, die Blättchen 5 bis 6 cm lang, bis 2 cm breit, ei-lanzettlich bis lineal-lanzettlich, kurz gestielt, spitzendigend, steif, fast kahl, gelblichgrün, die Blattfläche am Grunde unsymmetrisch. An wirksamen Stoffen sind hauptsächlich Emodin (Trioxymethylanthrachinon) und Chrysophansäure (frei wie als Glukosid Chrysophan) zu nennen. Die Früchte, Fructus Sennae, Sennesfrüchte, Sennesbälge, besitzen gleiche Verwendung wie die Blätter. Sie sind vollständig flach gedrückt, breit, fast nierenförmig, oft etwas sichelförmig gekrümmt, häutig-lederartig, bräunlich, bis 5 cm lang und 2,5 cm breit, vorn schief abgestutzt oder abgerundet, die 6 bis 10 Samen sind als erhabene Abdrücke in der Mittellinie der Frucht sichtbar.

Leguminosen. Papilionaceen. Von den 2 Handelssorten des Süßholzes, der ungeschälten spanischen und geschälten russischen Ware ist für erstere Glycyrrhiza glabra L. var. typica Regel et Herder die Stammpflanze, eine im südlichen Europa und südwestlichen Asien einheimische ausdauernde, bis 2 m hohe Staude, in England und bei uns an einigen Orten in kleinen Mengen angebaut, in größerer Kultur in Südfrankreich, Italien und besonders in Spanien. Die Pflanze gedeiht am besten auf Sandboden mit reichlich Wasser in unmittelbarer Nähe der Flüsse. Die geschälte russische Droge stammt von Glycyrrhiza glabra L. var. glandulifera Regel et Herder (= Glycyrrhiza glandulifera Waldst. et Kit.), einer im südöstlichen Europa (Ungarn, Galizien, in den mittleren und südlichen russischen Gouvernements) und in Westasien wildwachsenden ausdauernden Pflanze, kultiviert besonders in Rußland (z. B. an den Ufern der unteren Wolga, am Ural usw.). Ausdauernde Pflanzen mit mehreren meist einfachen, aufrechten, unten kahlen, nach oben fein behaarten, ästigen Stengeln, zerstreuten, ungleich gefiederten, ziemlich großen Blättern, die Fiederblättchen kurz gestielt, länglich, mit eingedrückter Spitze, ganzrandig, unterseits drüsig-klebrig. Die Blütentrauben achselständig, langgestielt, locker- und reichblütig (Schmetterlingsblüte). Die Droge besteht aus den ungeschälten getrockneten Haupt- und Nebenwurzeln und den mehrere Meter lang werdenden Ausläufern der spanischen bezw. den Wurzeln und Ausläufern der russischen Pflanze. Produktionsgebiete für spanisches Süßholz sind Italien (Kalabrien, Sizilien), besonders aber Spanien (an erster Stelle Katalonien im Gebiete des Ebro, ferner Navarra, Altkastilien, Andalusien usw.). Die russische Wurzel wird besonders bei Sarepta und auf den Inseln der Wolgamündungen ausgepflügt und gelangt über Astrachan nach Moskau und Petersburg in den Handel, oder man sammelt von meist wildwachsenden Pflanzen an den Ufern des Ural und bringt die Ware nach Nischni-Nowgorod oder über Batum auf den Markt. Der wesentlichste Bestandteil der Wurzel ist der Süßholzzucker Glycyrrhizin (zu 6 bis 8%, das saure Kalium- und Calciumsalz der Glycyrrhizinsäure, ein Glukosid), daneben Asparagin, Mannit, α-Glukoside, Saccharose usw. Anwendung innerlich als Hustenmittel und Geschmackskorrigens. Volksmittel. — Coronilla varia L., die bunte Kronwicke, eine bis 1 m hohe ausdauernde krautige Giftpflanze, bei uns sehr häufig an Zäunen, auf trockenen Wiesen, Weiden, an Wegrändern, heimisch durch ganz Mittel- und Südeuropa. Der Stengel niederliegend und aufsteigend, ästig, dünn, gefurcht, kantig, glatt oder kurzrauhhaarig. Die Blätter abwechselnd, 5 bis 7 cm lang, unpaarig gefiedert, die Blättchen kurzgestielt, verkehrt oval-spatelförmig, abgestutzt, ganzrandig, glatt, die Nebenblättchen klein, lanzettförmig, frei. Die Blüten in langgestielten, zwölf- bis zwanzigblütigen Dolden. Der Kelch kurz, glockig, fünfzähnig; die Blumenkrone fünfblättrig (Schmetterlingsblüte), die Fahne rot, die anderen Blätter weiß, das Schiffchen mit violettem Schnabel. Die Frucht eine vierkantige, aufrechtstehende, an den Gliedern zusammengezogene Hülse mit länglichen, braunen Samen. Enthält Coronillin (hauptsächlich in den Samen) und ein kumarinartig riechendes Pseudocumarin. Anwendung sehr vereinzelt als harntreibendes Mittel und Herzmittel (Ersatz für Digitalis). — Der Hauhechel, Ononis spinosa L., ein durch fast ganz Europa auf Feldern und Wiesen, an Wegen und Ackerrändern vorkommender, bis 60 cm hoher dorniger Halbstrauch mit behaarten, meist dornigen Zweigen und wechselständigen, eiförmigen, dreizähligen (die unteren) oder einfachen, eilänglichen (die oberen), fein gezähnten Blättchen. Die rosenroten, blattachselständigen Blüten einzeln oder zu zweien. Der Kelch fünfspaltig, die Blüten vom Bau der Schmetterlingsblüte, die Hülsen sehr klein. Die getrocknete, bis 50 cm lange, von vieljährigen Exemplaren gesammelte Wurzel ist offizinell, aber fast nur beim Volke gebräuchlich. Sie enthält u. a. Ononin (ein kristallisierbares Glukosid), Ononid (Glukosid, ein dem Glycyrrhizin ähnlicher Körper), Onocerin (= Onocol, ein zweisäuriger sekundärer Alkohol). Anwendung als harntreibendes Mittel bei Wassersucht, Blasenkatarrh, Gicht, Rheumatismus.

Polygalaceen. Von dieser Familie sind 2 Arten zu nennen, Polygala senega L. mit der Varietät latifolia Torrey et Gray, ausdauernde Pflanzen Nordamerikas (besonders nördlich des Tennesseeflusses, von 34 bis 52° nördlicher Breite und vom Atlantischen Ozean bis zu den Rocky-Mountains), liefern die medizinisch gebräuchliche Senegawurzel und Polygala amara L. und Varietäten, ausdauernde Pflanzen, heimisch in Nord- und Mitteleuropa, Italien usw., bei uns auf sumpfigen und feuchten wie trockenen bergigen Waldwiesen, auf Grasplätzen, sandigen Hügeln, in lichten Waldungen zerstreut, liefern die Herba Polygalae amarae. P. amara L. variiert in Größe, Gestalt und Gehalt an Bitterstoffen sehr nach den Standorten. Polygala senega besitzt mehrere aufrechte, einfache, glatte Stengel und abwechselnde, ovale bis lanzettliche, verschmälerte, ganzrandige Blätter. Die Blüten am Ende der Stengel in langen Aehren, kurzgestielt, klein, weiß, zuweilen rot. 5 ungleiche Kelchblätter; eine dreiteilige Blumenkrone, die Oberlippe zweilappig, die Unterlippe helmartig (s. unten). Pharmazeutisch gebräuchlich sind die

getrockneten unterirdischen Teile, die Wurzelstöcke mit den Wurzeln. Letztere bis 20 cm lang, doch selten über 0,8 cm dick, hellgelblichgrau, spindelförmig, einfach oder nur sehr wenig sparrig verästelt, häufig zickzackartig oder sichelförmig gebogen, am oberen Ende der kurze, rundliche, höckerig-knorrige, mit den Resten der Sprosse und dem von roten Nebenblättern umhüllten Knospen versehene Wurzelstock. Enthält 2 bis 5% Senegin, Polygalasäure, Senegon (alle drei Glukoside), fettes Oel, Harz, Gerbstoff usw., aber keine Stärke. Anwendung gegen Katarrh und Husten. Von Polygala amara wird das zur Blütezeit an trockenen gebirgigen Orten (nur die an bergigen und trockenen Standorten wachsenden Pflanzen besitzen intensiv bitteren Geschmack) mit der Wurzel gesammelte, gut getrocknete Kraut benutzt. Die Wurzel holzig, dünn, hin- und hergebogen, wenig ästig, vielköpfig, rötlichgelb; der Stengel dünn, aufrecht oder aufsteigend, meist einfach, endet mit einer Blütentraube. Die Wurzelblätter rosettenartig gehäuft, spatelförmig oder verkehrt-eiförmig, in den kurzen Blattstiel verschmälert; die Stengelblätter wechselständig, kleiner, länglich-lanzettförmig oder keilförmig-länglich, sitzend oder fast sitzend. Sämtliche Blätter ganzrandig, ziemlich dick und glatt, die ganze Pflanze mehr oder weniger flaumhaarig. Die kleinen, meist blauen, rötlichen, seltener weißen Blüten in langen, reichblütigen, endständigen Trauben. 5 Kelchblätter, die beiden innersten groß, blumenblattartig. Die Blumenkrone drei- auch fünfblättrig, das vorderste Blatt helmartig, an seinem Ende mit lappigem Anhängsel, die übrigen Blätter mit dem Kiele verwachsen. 8 Staubfäden, zu einer offenen Rinne vereinigt. Die Frucht eine flache, verkehrt-eiförmige Kapsel. Das Kraut enthält Polygalasäure, Polygonin (Bitterstoff), Saponin (= Senegin) usw., dient gleichen Zwecken wie die Senegawurzel.

Rhamnaceen. Zwei nahe verwandte Pflanzen, Rhamnus frangula L., ein in ganz Europa, Nordwestasien und im Mittelmeergebiet heimischer Strauch, und Rhamnus Purshiana DC., ein baumartiger Strauch Nordamerikas, finden in ihren Rinden — Cortex Frangulae, Faulbaumrinde bezw. Cortex Rhamni Purshiani, amerikanische Faulbaumrinde (auch Cascara sagrada benannt) — gleiche medizinische Verwendung als Abführmittel bei habitueller Verstopfung. Rh. frangula wird etwa 3 bis 4 m hoch, besitzt dornenlose Zweige, wechselständige, kurz gestielte, breitelliptische, kahle, ganzrandige Blätter mit an der Unterseite stark hervortretender Mittelrippe, deren je 6 bis 8 Seitennerven am Rande bogenförmig nach dem nächst oberen Nerven verlaufen. Die Blüten zu 2 bis 6 in den Blattwinkeln, langgestielt; der Kelch außen grünlich, innen weiß, glockig, fünfzipfelig, die 5 weißen Kronblätter kappenförmig, kürzer als der Kelch. Der Fruchtknoten oberständig, fast stets dreiteilig mit kurzem, dickem Griffel und meist dreilappiger Narbe; die Frucht eine erst rote, später schwarze Steinfrucht mit 2 bis 3 rundlichen, verkehrt-eiförmigen Samen. Rh. Purshiana ist bis 6 m hoch, hat dornenlose Zweige, wechselständige, gestielte, breitelliptische, an der Basis meist abgerundete, an der Spitze abgestumpfte oder kurz zugespitzte, fein gezähnte, unterseits (besonders an den Blattnerven) behaarte Blätter. Der Mittelnerv tritt an der Unterseite stark hervor, beiderseits je 13 bis 15 parallel verlaufende, schief aufsteigende Seitennerven. Die Blüten in einzelstehenden, blattachselständigen, cymösen, wenigblütigen Blütenständen. Als wirksames Prinzip in beiden Rinden das Glukosid Frangulin, spaltet sich in Rhamnodulcit (Glukose) und in Frangulinsäure (Emodin). — Früher waren auch die frisch fast schwarzen, kugeligen, etwa 1 cm dicken, getrocknet dunkelbraunen, runzeligen, 0,5 bis 0,8 cm dicken, viersamigen Früchte von Rhamnus cathartica L., die Kreuzdornbeeren, Fructus Rhamni catharticae offizinell. Ein bis 4 m hoher diöcischer Strauch mit gegenständigen oder wechselständigen, wagerecht abstehenden, oft in Dornen endigenden Zweigen, verbreitet in Nordafrika, Mittelasien und durch fast ganz Europa. Die Blätter teils büschelig, teils gegenständig, teils wechselständig, gestielt, breit elliptisch oder eiförmig, kerbig gezähnt, unterseits oft weich behaart, mit nur 2 bis 4 Paaren bogenförmiger Seitennerven. Die Blüten büschelig in den Blattwinkeln der diesjährigen Triebe, vierzählig, gelbgrün. Die Früchte enthalten Rhamnoëmodin (das wirksame Prinzip), Rhamnosterin, Chrysophanol usw., dienen gleichfalls als Abführmittel, sind beim Volke noch gebräuchlich.

Thymelaeaceen. Daphne mezereum L. (= Thymelaea mezereum Scop., Mezereum officinarum C. A. Meyer), der Seidelbast, Kellerhals, ein kleiner bis über 1 m hoher Strauch mit wenigen abstehenden graubraunen Zweigen und wechselständigen, lanzettlichen bis verkehrt-eiförmigen, stumpfen bis spitzen, gegen den kurzen Blattstiel verschmälerten, ganzrandigen, kahlen, hellgrünen Blättern, heimisch in schattigen bergigen Wäldern des nördlichen Europas und Westasiens. Daphne laureola L., der lorbeerblättrige Kellerhals, ein kleiner, bis 75 cm hoher, aufrechter, wenig verästelter Strauch mit immergrünen, lederigen, etwas breiteren, verkehrt-lanzettförmigen bis keilförmigen, in den kurzen Blattstiel verschmälerten, kahlen, oberseits dunkelgrünen, unterseits helleren Blättern, heimisch in den Gebirgsländern Mittel- und Südeuropas. Bei D. mezereum stehen die zu Beginn des Frühjahrs vor der Entwickelung der Blätter erscheinenden wohlriechenden rosafarbenen Blüten am oberen Teile der Aeste in den Achseln der vorjährigen abgefallenen Blätter in kleinen, meist dreizähligen Büscheln. Eine einfache, trichterförmige Blütenhülle mit nach oben 4 radförmig ausgebreiteten Zipfeln; 8 gestielte Staubblätter, in 2 Kreisen, 4 im Schlunde des Trichters und 4 am oberen Rande desselben. Der oberständige Fruchtknoten einfächerig, eirund, mit kurzem Griffel und großer, kopfiger Narbe. Die Früchte als rote, glänzende, fleischige, einsamige Beeren. Bei D. laureola die Blüten gelb, achselständig in vier- bis zehnblütigen Büscheln, die Frucht eine fleischige blauschwarze Beere. Nur die zu Anfang des Frühjahrs vor der Blüte von D. mezereum abgelöste, getrocknete Rinde — Cortex Mezerei — findet als harntreibendes Mittel, Abführmittel, Abtreibungsmittel, hauptsächlich aber als Hautreinigungsmittel Verwendung. Obschon in einigen Ländern offizinell,

dient die Rinde hauptsächlich als Volksmittel. Sie enthält u. a. ein schwachbitteres, ungiftiges Glukosid Daphnin ($C_{15}H_{16}O_9$) und das die reizende Wirkung bedingende harzige Anhydrid der Mezereinsäure (findet sich in allen Teilen der Pflanze).

Ericaceen. Arctostaphylos uva ursi (L.) Sprengel (= A. officinalis Wimmer und Grabowski, Arbutus uva ursi L.), ein kleiner immergrüner, bis 1 m langer, niederliegender Strauch, in Europa, Nordamerika, Nordasien heimisch, in den Niederungen auf Heiden, in südlicheren Gegenden in Gebirgswäldern. Die Blätter immergrün, lederig, spatelförmig, kurzgestielt, in den Blattstiel verschmälert, an der Spitze abgerundet oder etwas rückwärts gebogen, am Rande flach oder nur wenig zurückgebogen. Beide Blattflächen glatt, glänzend, fast kahl, vertieft-netzadrig, oberseits dunkelgrün, unterseits blaßgrün. Die Blüten in kleinen, endständigen, drei- bis zehnblütigen, überhängenden Trauben. Der Kelch fünfteilig, bleibend; die weiße oder rötliche Blüte krugförmig, einblättrig, oben fünfspaltig, mit zurückgeschlagenen, rötlichen Zipfeln. 10 Staubfäden, die Staubbeutel mit 2 Hörnchen. Der Fruchtknoten fünffächerig, die Frucht eine kugelrunde, erbsengroße, dunkelrote, fünffächerige Steinbeere mit 5 länglichen, eirunden Kernen. Das in den getrockneten Blättern — Folia Uvae ursi, Bärentraubenblätter — bis zu 3,5% vorkommende Glukosid Arbutin (durch Säuren in Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon spaltbar) und der Gehalt an Gerbsäure (über 30%) bedingen die reichliche Anwendung der Droge als zusammenziehendes Mittel, harntreibendes Mittel, als Spezifikum gegen Nieren- und Blasenleiden, bei Steinkrankheiten.

Gentianeen. Ihres Gehaltes an Bitterstoffen wegen finden die Blätter des Bitter- oder Fieberklees, Menyanthes trifoliata L., das Tausendguldenkraut, Erythraea centaurium (L.) Persoon und die Wurzeln einiger Gentianaarten, an erster Stelle von Gentiana lutea L., daneben von G. purpurea L., G. pannonica Scopoli und G. punctata L. medizinische Verwendung als Magenmittel und Bittermittel, beim Volke gegen Wassersucht und bei Hautkrankheiten. Menyanthes trifoliata L,. eine ausdauernde Pflanze der nördlichen Halbkugel, häufig in Sümpfen, Gräben, an Teichrändern, besitzt stengelartigen, gegliederten, in den kurzen aufsteigenden Stengel übergehenden Wurzelstock und handförmige, dreizählige, langgestielte, lebhaft grüne, frisch etwas saftige Blätter. Die Blättchen fast sitzend, eilänglich, verkehrt-eiförmig bis elliptisch, stumpf, fast ganzrandig, undeutlich ausgeschweift gekerbt, fiedernervig und völlig kahl. Die Blüten in langgestielten, ziemlich dichten Trauben, gestielt, von kleinen Deckblättchen gestützt. Der Kelch fünfteilig, mit stumpfen Abschnitten; die Blumenkrone trichterförmig, weiß, rosa punktiert, fünfspaltig, außen kahl, innen behaart. 5 Staubgefäße. Der eiförmlich längliche Fruchtknoten mit einem Griffel mit zweilappiger Narbe; die Frucht eine kugelige Kapsel mit 5 bis 8 eiförmigen bräunlichen Samen. Die Blätter — Folia Menyanthidis s. Trifolii fibrini, Bitterklee — enthalten als wirksamen Stoff das Glukosid Menyanthin (spaltbar in Glukose und Menyanthol). Die Verwendung meist in Form des Extraktes. — Auch das Tausendguldenkraut, Herba Centaurii, hat in der Arzneikunde zurzeit nur untergeordnete Bedeutung, ist aber als Volksmittel noch sehr geschätzt. Die ein- bis zweijährige, in Bergwäldern, auf lichten Waldstellen, trockenen Wiesen Nordafrikas, Westasiens, Süd- und Mitteleuropas, Nordamerikas heimische Pflanze besitzt kahlen, vier- bis sechskantigen, bis 30 cm hohen, hohlen, unten einfachen, oben gabelteiligen Stengel, hellgrüne und kreuzgegenständige, sitzende bis kurzgestielte, verkehrt-eiförmige oder eiförmig-lanzettliche, drei- bis fünfnervige, ganzrandige, kahle Blätter und sympodiale, fünfzählige, hellrosa Blüten in dichten, doldig erscheinenden, wiederholt dichasisch verzweigten Rispen. Der Fruchtknoten einfächerig, aus 2 Fruchtblättern gebildet, die Frucht eine Kapsel. Das Kraut enthält 0,3% Erythrocentaurin (geschmacklos), Erytaurin, Bitterstoff usw. — Die meiste Verwendung findet die Enzianwurzel, Radix Gentianae. Gentiana lutea L., die Hauptlieferantin der Wurzel, wird bis über 1 m hoch, findet sich in den Gebirgen Mittel- und Südeuropas (in Deutschland im Schwarzwald, den Vogesen und den Alpen). Der Stengel aufrecht, unverästelt, stielrund, kräftig; die kahlen grundständigen Blätter gestielt, bis über 30 cm lang, länglich, stumpf, ganzrandig, am Grunde scheidig; die oberen Blätter stengelumfassend, eiförmig, ganzrandig, etwas gefaltet, fünfnervig. Die zahlreichen Blüten am Ende des Stengels und in den Achseln der oberen Blattpaare in Scheinwirteln. Die Blüten gestielt, ansehnlich, gelb, fünf- bis sechszipfelig, flach ausgebreitet; der Kelch blaßgelb und in 2 Hälften gespalten. 5 Staubgefäße. Der Fruchtknoten seitlich etwas zusammengedrückt, der Griffel mit 2 zurückgebogenen Narben. Die Frucht eine in 2 Klappen aufspringende Kapsel mit zahlreichen geflügelten Samen. G. pannonica Scopoli ist heimisch in den österreichischen und süddeutschen Alpen, in der Schweiz, Siebenbürgen, Ungarn, Böhmen und Norwegen, G. purpurea L. in den Alpen, Pyrenäen, Apenninen, Siebenbürgen und Norwegen und G. punctata L. in den Karpathen, den Alpen und den Sudeten. Gebräuchlich sind die getrockneten ganzen unterirdischen Teile ziemlich kräftiger, älterer Pflanzen, der Wurzelstock mit den bis über 60 cm langen Wurzeln. Die Wurzel ist frisch fleischig und weißlich, nach dem Trocknen stark eingeschrumpft, mehr oder weniger längsrunzelig, an der Oberfläche rötlichbraun bis dunkelbraun, auf dem Bruch rötlichgelb, glatt, weder holzig, noch faserig, noch mehlig. In der frischen Wurzel Rohrzucker, Gentianose und das bittere Glukosid Gentiopikrin (spaltet sich in Glukose und Dextrose), beim Trocknen verschwinden allmählich diese Stoffe; in der getrockneten Wurzel Gentisin (geschmacklos), Gentiin, Bitterstoff, Farbstoffe, Fett usw.

Primulaceen. Giftige, arzneilich nicht verwendete Knollen besitzt das europäische Alpenveilchen, auch europäische Erdscheibe benannt, Cyclamen europaeum L. Eine in Süd- und Mitteleuropa im Gebirge an schattigen, feuchten Orten heimische Pflanze mit knolligem, abgeplattet rundlichem, scheibenförmigem Wurzelstock, langgestielten, grundständigen, rund-

lich-herzförmigen, kahlen, oberseits dunkelgrün- und weißgefleckten, unterseits heller- oder purpurfarbigen, am Rande gezähnelten Blättern. Die Blüten einzeln, langgestielt, rosenrot, nickend. Der Kelch fünfteilig, bis zur Fruchtreife bleibend; die Blumenkrone fünfblättrig, nach der Befruchtung abfallend, mit kurzer, glockenförmiger Röhre und fünfteiligem Rande, die Zipfel spitz. Blattstiele und Blütenstiele rot gefärbt. 5 konisch zusammengeneigte Staubblätter; der Fruchtknoten eiförmig, einfächerig, der fadenförmige Griffel mit unscheinbarer Narbe. Die Frucht eine kugelige oder eiförmige, fünffächerige, vielsamige Kapsel. In den Knollen das giftige Glukosid Cyclamin.

Apocynaceen. Der Oleander, Nerium Oleander L., ein von Portugal bis Mesopotamien heimischer Strauch oder Baum mit lineallanzettförmigen, schmalen, spitzen, ganzrandigen, glatten, kahlen und lederartigen Blättern und rosenroten, seltener weißen Blüten in endständigen, trugdoldigen Rispen. Der Kelch fünfteilig, am Grunde innen drüsig behaart, bleibend; die Blumenkrone trichterförmig-röhrig mit tellerartig ausgebreitetem, fünfteiligem, ungleich gelapptem Saum und einer Nebenkrone mit zweispaltigen, spitzen Läppchen. 5. Staubblätter mit langem, seidig behaartem, spiralig gedrehtem, federartigem Fortsatz. Der Fruchtknoten zweifächerig; die Frucht säulenförmig, aus 2 verwachsenen Balgkapseln gebildet, zweifächerig, vielsamig; die Samen geschopft. Anwendung der Blätter (in Form der Tinktur) als zeitweiliger Ersatz für Digitalis, früher gegen chronischen Hautausschlag, in Bulgarien noch jetzt als menstruationsbeförderndes Mittel und Abtreibungsmittel. Enthalten Pseudocurarin (ein Gemenge von Oleandrin mit indifferenten Stoffen) und Oleandrin (Glukosid) bezw. nach anderen Angaben die Glukoside Oleandrin, Neriin und Neriantin. — Eine wichtige Heilpflanze ist Strophanthus Kombe Oliver, eine im tropischen Ostafrika bis zum Zambesi heimische Pflanze, deren Samen — Semen Strophanthi, Strophanthussamen — als harntreibendes und herzregulierendes Mittel bei allen auf Klappenerkrankung und Entartung der Muskeln herrührenden und nach überstandenen anderen Krankheiten auftretenden Schwächezuständen des Herzens in den Arzneibüchern Aufnahme gefunden hat. Früher war neben der jetzt allein offizinellen ostafrikanischen Str. Kombe Oliver auch die westafrikanische Str. hispidus DC. gebräuchlich. Die Frucht aus 2 weit auseinandergespreizten, nur an der Basis zusammenhängenden und in der Bauchnaht aufspringenden Balgkapseln, bis 30 cm lang, schmal, dunkelbraun, stark längsfurchig. Die in großer Zahl vorhandenen Samen nach oben von einem langgestielten grannenartigen Haarschopf gekrönt (ist in der offizinellen Droge entfernt), etwa 9 bis 15 mm lang, 3 bis 5 mm breit, bis 3 mm dick, zusammengedrückt, einerseits flach, andererseits etwas gewölbt, länglich lineal bis lanzettlich, oben zugespitzt, eng angedrückt seidenglänzend behaart. In den Samen 8 bis 8,5% Strophanthin (ein stickstofffreies, amorphes, leicht in Strophanthidin spaltbares Glukosid), daneben Kombesäure, Cholin, Trigonellin usw. Die Strophanthussamen gehören zu unseren stärksten Herzgiften, sie bilden den Hauptbestandteil des Kombepfeilgiftes (vgl. den Anhang zu diesem Artikel „Pfeilgifte und Pfeilgiftpflanzen“).

Asclepiadaceen. Marsdenia cundurango Reichb. fil., ein an den Westabhängen der Kordilleren in den Grenzgebieten zwischen Ekuador und Peru heimischer Kletterstrauch, wird als die Stammpflanze der Condurangorinde, Cortex Condurango, angesehen, eines anfänglich als Spezifikum gegen Magenkrebs gerühmten Arzneimittels, das sich später bei Magenleiden bewährt hat. Die wirksamen Bestandteile der Rinde sind einige Glukoside, von denen man ein α-, β-, γ-, δ- und ε-Condurangin unterscheidet.

Solanaceen. Solanum dulcamara L., der Bittersüßnachtschatten, ein in feuchten Gebüschen, besonders an Flußufern, an Waldrändern, Zäunen durch ganz Europa, Asien und Nordamerika ziemlich verbreiteter, ausdauernder, klimmender Halbstrauch mit kriechendem Wurzelstock und holzigem, bald liegendem, bald aufsteigendem, bald kletterndem, verzweigtem, kantigem Stengel mit ziemlich starker Markröhre, liefert die in einigen Ländern noch offizinellen Bittersüßstengel, Caules (Stipites) dulcamarae. Die Blätter wechselständig, langgestielt, eiförmig, zugespitzt, ganzrandig, am Grunde oft herz- oder spießförmig, die oberen Blätter oft mit 1 bis 2 gegenständigen Läppchen geöhrt, kahl oder schwach behaart. Die in gabelspaltigen, vielblütigen Trugdolden stehenden dunkelvioletten Blumen mit radförmiger, tief fünfspaltiger Blumenkrone, die Lappen eilänglich, nach der Spitze verschmälert, in der Mitte der Länge nach gefalten, am Grunde mit 2 drüsigen, grünen oder weißen Flecken. Der Kelch fünfzähnig, becherförmig, bleibend, grün. Die lanzettförmigen Antheren der 5 Staubgefäße bilden einen ziemlich spitzen, hochgelben Kegel, aus dessen Spitze der dünne, am Kopfe keulenförmig verdickte Griffel hervorragt. Die Früchte als hängende, glänzende, scharlachrote, saftige Beeren von länglichrunder Gestalt, zweifächerig, mit zahlreichen nierenförmigen Samen. Die Stengel werden in Form des Extraktes als blutreinigendes und wassertreibendes Mittel verordnet. In den Stengeln und Blättern der glukosidische Bitterstoff Dulcamarin, ferner Dulcarin (ein Süßstoff) und angeblich geringe Mengen Solanin bezw. Solanidin. — Der schwarze Nachtschatten, Solanum nigrum L., Europa, Asien und Nordamerika, eine einjährige gemeine Unkrautpflanze, in Gärten, an Wegen, auf Schutt, Aeckern und abgeholztem Waldboden, hat aufrechten, ästigen, kantigen, krautartigen, bis 50 cm hohen Stengel und gestielte, eirundkeilförmige, ausgeschweifte oder buchtig gezähnte, bald kahle, bald wie der Stengel behaarte Blätter. Die Blüten doldentraubig, locker; der Kelch fünfspaltig, bleibend; die Blumenkrone weiß, klein, bis zur Mitte fünfspaltig mit länglicheiförmigen Zipfeln. Die Beeren kugelig, schwarz oder grün bleibend, bald gelblich oder mennigrot werdend. Die Beeren beider Arten sind giftig, enthalten Solanin.

Convolvulaceen. Von Exogonium Purga (Wenderoth) Bentham (= Ipomoea Purga Hayne, Ipomoea Jalapa Nuttall, Convolvulus Purga Wenderoth), einer ausdauernden, bis 2,5 m hohen Pflanze mit krautartigem, links-

windendem, verästeltem, kahlem, meist rötlichem Stengel, langgestielten, kahlen, herzförmigen, zugespitzten, ganzrandigen, unterseits oft rötlichen Blättern und blattachselständigen, ein- bis dreiblütigen Blütenstielen mit großen, granatroten, fünfzähligen Blüten vom Bau der Winde, beheimatet in den Gebirgsländern der ostmexikanischen Kordilleren, kultiviert in Ostindien, auf Ceylon, Jamaika und in Südamerika, sind die getrockneten Knollen — Tubera Jalapae, Jalapenwurzeln, Jalapenknollen — als Abführmittel sehr geschätzt. Es handelt sich in der Droge um die einfachen oder zu mehreren vereinigten, im oberen Teile knollig verdickten, fast kugeligen, birnförmigen oder länglich-spindelförmigen, zwischen walnuß- und faustgroßen, aus den zahlreichen Ausläufern hervorsprossenden Nebenwurzeln. Harte, schwere und feste, graubraune oder dunkelbraune, an der Außenseite tief längsgefurchte, höckerige Wurzeln von ebenem, hornartigem oder etwas mehligem, nicht faserigem und nicht holzigem Bruch. Wirksam ist das bis zu 20%, meist 10 bis 13% in den Knollen enthaltene Harz, Resina Jalapae, in diesem nach früheren Angaben die harzartigen Glukoside (Glukoresene) Convolvulin zu 95% und Jalapin zu 5%. Neuere Untersuchungen nennen Ipurganol, β-Methylaeskuletin, Convolvulinolsäure, Ipurolsäure usw.

Scrophulariaceen. Zu den wichtigsten Heilpflanzen ist der rote Fingerhut, Digitalis purpurea L., zu rechnen, dessen Blätter — Folia Digitalis, Fingerhutblätter — eine ausgedehnte Verwendung bei Herzleiden finden. D. purpurea ist eine zweijährige aufrechte Pflanze von 30 cm bis 2 m Höhe, wächst wild vorzugsweise an lichten Stellen in Bergwäldern des westlichen Europas (am Rhein, im Schwarzwald, in den Vogesen, in Thüringen, im Harz usw.). Die Pflanze entwickelt im ersten Jahre eine Blattrosette, im zweiten Jahre einen aufrechten, graufilzigen, meist einfachen Stengel. Die Stengelblätter bis 30 cm lang, länglich-eiförmig bis länglich, stumpf zugespitzt, runzelig, in den dreikantigen, geflügelten Blattstiel verschmälert, die oberen sitzend, der Blattrand unregelmäßig gekerbt, die Blattspreite oberseits lebhaft grün, schwach behaart, unterseits hellgrün bis graugrün durch filzige Behaarung. Die Blüten in endständiger, einseitswendiger Traube, die einzelnen Blüten kurz gestielt, überhängend, am Grunde von einem lanzettlichen Nebenblättchen gestützt. Der Kelch einblättrig, fünfspaltig, die Zipfel weich behaart. Die Blumenkrone außen kahl, innen behaart, bauchig-glockig, hellpurpurn mit schwarzen, weiß umrandeten Flecken. Der Blütensaum lippenförmig, bewimpert, die Oberlippe kurz, mit zurückgeschlagenen Zipfeln, die Unterlippe dreilappig, der Mittellappen groß. Zwei längere und zwei kürzere Staubgefäße; der Griffel fadenförmig mit zweilappiger Narbe. Die Frucht eine eirunde, zweiklappige Kapsel mit zahlreichen kleinen kantigen Samen. Zum medizinischen Gebrauch sind die Blätter vor oder während der Blütezeit von nur wildwachsenden zweijährigen Pflanzen zu sammeln, die im ersten Jahre entwickelten Blätter sind unzulässig. In den Blättern die Glukoside Digitoxin (der wichtigste Stoff, der Gehalt schwankt zwischen 0,1 bis 0,6%, spaltbar in Digitoxose und Digitoxigenin), Digitonin (liefert Digitogenin, Glukose und Galaktose), Digitalin (besteht aus Digitaligenin, Glukose und Digitalose). Digitalein und Digitophyllin, ferner Digitoflavon (ein gelber Farbstoff) und andere Stoffe, die nicht näher bestimmt sind. Anwendung als herzregulierendes und harntreibendes Mittel besonders bei gesunkenem arteriellem Blutdruck, bei Schwäche der Herzmuskulatur infolge von Klappenfehler, als Fiebermittel, bei Lungenentzündung, Wassersucht usw. Digitalis lutea L., eine in den Gebirgen von Mittel- und Südeuropa vorkommende, bis 1 m hohe Pflanze, besitzt kahlen Stengel und längliche oder lanzettförmige, spitz gezähnte Blätter, die Wurzelblätter gestielt, die Stengelblätter sitzend, stengelumfassend. Die Blüten gelb, röhrenförmig, in endständigen, einseitswendigen Trauben. Bei Digitalis ambigua Murray, heimisch in den Gebirgen Mitteleuropas, der Stengel drüsig behaart, die Blätter eiförmig oder länglich-lanzettlich, gesägt, die Blütenspindel filzig behaart, die Blüten gelb, innen netzförmig rot geadert, Kelch und Blumenkrone behaart. — Von geringerer Bedeutung ist Gratiola officinalis L., das Gottesgnadenkraut, eine 15 bis 30, selbst bis 50 cm hohe ausdauernde Pflanze, heimisch in Mittel- und Südeuropa, Mittelasien, im südlichen Nordamerika, bei uns auf sumpfigen Wiesen, in Gräben, an Flußufern, Teichen sehr häufig. Eine Pflanze mit dünnem, kriechendem Wurzelstock und aufrechtem, einfachem, in der oberen Region verästeltem, unten rundem und meist violettrot angelaufenem, oben vierkantigem, völlig kahlem Stengel. Die Blätter gegenständig, ungestielt, lanzettlich, halbstengelumfassend, parallel drei- bis fünfnervig, von der Mitte bis zur Spitze entfernt gesägt, auf der Oberseite hellgrün bis gelbbraun, auf der Unterseite etwas heller und mit dunklen, vertieft sitzenden Drüsenpunkten versehen. Die Blüten langgestielt, einzeln in den Blattwinkeln. Der Kelch tief fünfteilig, am Grunde von 2 kleinen, lanzettförmigen Vorblättchen gestützt, die Kelchzipfel schmal und spitz. Die Blumenkrone trichterförmig, undeutlich zweilippig, weiß oder rötlich, an der Röhre gelb oder bräunlich, im Schlunde unter der Oberlippe gelb behaart. 2 obere fruchtbare und 2 untere unfruchtbare, am Grunde mit der Blumenkrone verwachsene Staubblätter. Der Fruchtknoten zweifächerig, die Frucht eine eiförmige, glatte, zweifächerige, zweiklappig aufspringende, vielsamige Kapsel. Das Kraut enthält an wirksamen Stoffen Gratiolin (spaltbar in Gratioligenin und Glukose), Gratiolon und Gratiolinin. Anwendung beim Volke innerlich als Abführmittel, Fiebermittel, harntreibendes Mittel, äußerlich auf Geschwüre. Kraut wie Wurzel können zu Vergiftungen Veranlassung geben.

Cucurbitaceen. Die Frucht der einjährigen, einhäusigen, im tropischen Afrika, Nordostafrika, Syrien, Persien, Südarabien, Ostindien und auf Ceylon heimischen, in Südspanien, Portugal, auf Cypern angebauten Wüstenpflanze Citrullus colocynthis (L.) Schrader, der Koloquinthe, oder ein aus ihr bereitetes Extrakt wird als kräftiges Abführmittel bei starker Kotverhaltung, Gicht, Stockung der Menstruation, Wassersucht usw. verordnet. Eine Pflanze mit dicker, fleischiger Wurzel, nieder-

liegendem oder kletterndem, verzweigtem, dünnem, gefurchtem, etwas steifhaarigem Stengel und abwechselnden, langgestielten, länglich-herzförmigen, stumpf zugespitzten, stumpf buchtig gezähnt-gelappten, besonders unterseits weißzottigen Blättern. Letzteren gegenüber entspringen spiralig gewundene einfache oder zweispaltige Ranken. Die Blüten einzeln in den Blattwinkeln, einhäusig, mit fast runder gelber, glockenförmiger, tief fünfteiliger Blumenkrone, die männlichen Blüten mit 3 Staubgefäßen, die weiblichen Blüten mit unterständigem Fruchtknoten und 3 bis 5 unfruchtbaren Staubfäden. Die Beerenfrüchte von der Größe eines Apfels, kugelig, sehr leicht, innen locker und schwammig, außen von einer dünnen, gelben, glatten, harten Haut umgeben. Die Früchte dreifächerig, scheinbar sechsfächerig, jedoch aus dem dreifächerigen, unterständigen Fruchtknoten hervorgegangen, in jedem Fache ein zweischenkliger Samenträger, an den Enden des letzteren die zahlreichen kl.inen, eiförmigen, zusammengedrückten, gelblichen glänzenden Samen. Haut und Samen sind in der pharmazeutisch verwendeten Droge entfernt. Als wirksame Substanz wurde früher ein zu 0,6 bis 2% in dem Fruchtfleisch vorkommender glukosidischer Bitterstoff Colocynthin (= Citrullin) angegeben; neuere Untersuchungen nennen ätherisches Oel, Harz, ein Alkaloid, α-Elaterin, den Alkohol Citrullol usw.; die Samen enthalten nur sehr geringe Mengen Colocynthin.

Compositen. Der Wermut, Artemisia Absinthium L. (= Absinthium officinale Richt.), eine in Süd- und Mitteleuropa, West- und Nordasien, Nordafrika weitverbreitete ausdauernde Pflanze, häufig in Bauerngärten angepflanzt, im größeren Maßstabe in einigen Gegenden Deutschlands in Kultur. Der Stengel bis 1,2 m hoch, aufrecht, ästig, rund, kurz und zart behaart, gestreift. Die Grundblätter dreieckig-rundlich bis eirundlich, langgestielt, dreifach gefiedert; die mittleren Stengelblätter doppelt- und einfachgefiedert und allmählich kürzer gestielt; die oberen Blätter der Blütenregion ungestielt, ungeteilt und lanzettförmig. Alle Blätter oberseits mattgrau, unterseits silbergrau, Blätter wie Stengel seidenartig glänzend und filzig behaart. Die Blütenkörbchen in reich verzweigten, rispigen Blütenständen, die Köpfchen fast kugelig, gestielt, nickend, einzeln oder zu zweien in der Achsel eines lanzettförmigen oder spatelförmigen Deckblattes. Zahlreiche gelbe zwitterige Röhrenblüten, sehr vereinzelt auch weibliche Randblüten ohne Zunge. In den getrockneten blühenden Zweigspitzen und Blättern als wirksames Prinzip der Bitterstoff Absinthiin, daneben 0,5 bis 2% ätherisches Oel, Gerbstoff usw. Verwendet als Magenmittel, Bittermittel, Betäubungsmittel, Excitans usw., beim Volke gegen Skrofeln, Würmer, bei Wassersucht. In der Likörfabrikation zur Bereitung des Extrait d'Absinthe.

5c) Pflanzen mit nicht glukosidischen Bitterstoffen. Als derartige Bitterstoffe bezeichnen wir indifferente, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, meist bitterschmeckende, farblose oder nur schwachgefärbte, meist kristallinische Körper, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und vorläufig unter andere Verbindungen nicht eingereiht werden können.

Simarubaceen. Im Handel unterscheidet man 2 Quassiahölzer, das Jamaika-Bitterholz, Lignum Quassiae jamaicense von Picrasma excelsa (Sw.) Planchon (= Picraena excelsa Lindlay, Quassia excelsa Swartz), einem in Westindien heimischen, stattlichen, 17 bis 20 m hohen Baum, und das Surinam-Bitterholz, Lignum Quassiae surinamense von Quassia amara L. fil., einem bis 4½ m hohen Strauch oder kleinen Baum, im tropischen Amerika heimisch, hier und in Brasilien, Kolumbien kultiviert. Beide Hölzer enthalten Bitterstoffe, welche gemeinsam als Quassiin bezw. Picrasmin bezeichnet werden, sie werden als Gift für Spulwürmer und als Fliegengift verwendet. Picraena excelsa hat zerstreute, unpaarig gefiederte Blätter, jedes Blatt aus 11 bis 17 Blättchen, die seitlichen kurz gestielt, ovallänglich, lang und stumpf zugespitzt, ganzrandig, an der Mittelrippe rötlich, das endständige Blättchen schmaler und länger gestielt. Die Blüten am Ende der Zweige in den Blattwinkeln in kleinen, ästigen Rispen, die Blume klein, gelblichgrün, ausgebreitet. 5 Staubgefäße. Bei Quassia amara die Blätter zerstreut, einfach, gedreit oder unpaarig gefiedert, mit geflügeltem, gegliedertem, rotem Blattstiel, die Blättchen sitzend, glatt, länglich, zugespitzt, ganzrandig, glänzend, an den Mittelrippen und am Blattstiele rot. Die Blüten am Ende der Zweige und auf kurzen Seitenästchen in ansehnlichen aufrechten Trauben oder Rispen, mit rotem, kleinem, fünfteiligem Kelch und hochroter, fünfblättriger, zylindrisch-kegelförmiger Blumenkrone. 10 Staubgefäße.

Euphorbiaceen. Croton eluteria (L.) Bennet, ein bis 6 m hoher baumartiger Strauch Westindiens (Bahama-Inseln) mit abwechselnden, gestielten, fast herzförmigen, eilanzettlichen, stumpf zugespitzten, unterseits mit feinen, glänzenden, silberweißen Schilfern bedeckten, lederartigen Blättern und kleinen Blüten in einfachen, achsel- oder gipfelständigen, einhäusigen Aehren, ist die Stammpflanze der medizinisch als Magen- und Bittermittel verwendeten Cascarillrinde, Cortex Cascarillae. Die Wirkung beruht auf dem Bitterstoff Cascarillin, auf dem Harzgehalt (15%) und dem Gehalt an ätherischem Oel (1 bis 3%). — Der im südlichen Asien, auf Neuguinea, im Norden und Osten Australiens heimische, weit verbreitete Mallotus philippinensis (Lam.) Müller Argov. (= Rottlera tinctoria Roxburgh), ein bis über 10 m hoher immergrüner zweihäusiger Baum mit länglich-elliptischen oder länglich-eiförmigen, fast ganzrandigen, oberseits kahlen, unterseits flaumig behaarten Blättern und zweihäusigen Blüten in achselständigen und gipfelständigen Trauben, liefert die als Bandwurmmittel sehr geschätzte Kamala. Letztere ist der von den etwa 1 cm großen dreisamigen Kapselfrüchten abgeriebene Ueberzug, bestehend aus Drüsen und Büschelhaaren der Epidermis, ein leichtes, feines, weiches, nicht klebendes, ungleichförmiges, braunrotes Pulver. In der Droge etwa 80% Harz, in diesem u. a. das wirksame Rottlerin (= Mallotoxin, Kamalin).

Compositen. Von Arnica montana L., dem Wohlverleih, einer ausdauernden, bis 45, selten bis 60 cm hohen Pflanze, auf waldreichen feuchten und moorigen Bergwiesen in ganz West- und Mitteleuropa, seltener in der Ebene, sind die Blüten, Blätter und Wurzeln gebräuchlich, doch nur die ersteren offizinell. Die Wurzel getrocknet fast zylindrisch, meist bogenförmig gekrümmt, von den Narben der abgestorbenen Stengel und Blätter etwas höckerig, unterseits mit zahlreichen dünnen, leicht zerbrechlichen Nebenwurzeln. Der Stengel aufrecht, drüsig-flaumig behaart, sehr spärlich beblättert. Die grundständigen Blätter kreuzgegenständig, dicht gedrängt, fast rosettenförmig, länglich-verkehrt-eiförmig oder verkehrt-lanzettförmig, spitz oder etwas stumpf, kurz gestielt oder sitzend, in den Blattstiel verschmälert, fast ganzrandig und meist fein gewimpert, oberseits hochgrün, weich- und drüsenartig-zottig oder fast kahl, unterseits gelbgrün, etwas zottig oder auch fast kahl und matt. Diegrundständigen Blätter fünf-bis sieben-, die Stengelblätter dreinervig, kleiner. Die Blütenköpfchen aus 14 bis 20 rotgelben, zungenförmigen, weiblichen Strahlblüten und zahlreichen zwitterigen, fünfzipfeligen, röhrigen Scheibenblüten, von einem vielblättrigen, aus 2 Reihen von Hüllblättchen gebildeten Hüllkelch eingeschlossen. Der Fruchtknoten unterständig, die Früchte beiderseits zugespitzt, rauhhaarig, der sitzende Pappus aus einer Reihe mit kurzen Haaren besetzter Borsten. In allen Teilen der Pflanze Arnicin (in den Blüten zu 4%, ein amorpher Bitterstoff, der wirksame Bestandteil). Anwendung beim Volke innerlich und äußerlich als anregendes Mittel auf das Nerven- und Gefäßsystem, bei Lähmung, Epilepsie, Rheumatismus usw. — Aus den Blüten der Wurmsamenpflanze, Artemisia Cina Berg, in Persien, Turkestan, Buchara heimisch, im russischen Turkestan (in den Bezirken Tschimkent und Aulie-ata) kultiviert, wird das Santonin ($C_{15}H_{18}O_3$) gewonnen, ein ausgezeichnetes Heilmittel gegen Spulwürmer. Ein bis 50 cm hoher Halbstrauch mit mehreren, im oberen Teile rispig verzweigten Stengeln, fiederschnittigen Blättern und zahlreichen sitzenden Blütenköpfchen in einfachen Aehren. Im unaufgeblühten Zustand die Blütenköpfchen bis 4 mm lang, länglich, beiderseits zugespitzt, fast kahl, aus 3 bis 6 gelblichen zwitterigen Blütenknospen und 12 bis 20 breitelliptischen bis lineal-länglichen, dachziegelig sich deckenden Hüllkelchblättern. Die Blütenköpfchen, Flores Cinae, Zitwerblüten, fälschlich Zitwersamen und Wurmsamen genannt, werden vor dem Aufblühen gesammelt (zu dieser Zeit ist der Gehalt an Santonin am höchsten), doch wird der größte Teil der Droge an Ort und Stelle auf Rohsantonin (1 bis 2,5%) verarbeitet. — Luctuca virosa L. (= L. sinuata Forskael, L. silvestris Lam.), der Giftlattich, eine ein- bis zweijährige, bis 1,8 m hohe Pflanze, heimisch an trockenen felsigen Stellen und in Hecken im südlichen und westlichen Europa, in Nordafrika und Nordasien, zwecks Gewinnung des Milchsaftes in Deutschland (an der Mosel), Oesterreich, England, Frankreich und Rußland angebaut. In Frankreich und England ist auch L. altissima M. Bieberstein, in England die Varietät montana, in den Vereinigten Staaten Nordamerikas L. canadensis L. in Kultur. Der eingetrocknete Milchsaft der Pflanze, das Lactucarium, dient als Beruhigungsmittel bei Krämpfen, Hustenreiz, Asthma, nervöser Erregung, Schlaflosigkeit usw., das zur Blütezeit gesammelte, gut getrocknete Kraut — Herba Lactucae virosae, Giftlattichkraut — und ein aus der frischen Pflanze bereitetes Extrakt finden gleiche Verwendung. L. virosa hat geraden, aufrechten, unten einfachen, in der Blütenregion rispig verzweigten Stengel, der untere Teil holzig, borstig und häufig rot gefleckt, der obere Teil kahl, hellgrün, krautartig. Die Blätter spiralig angeordnet, horizontal abstehend, länglich verkehrt-eiförmig, die grundständigen in den Blattstiel verschmälert, die stengelständigen sitzend, mit pfeilförmiger Basis stengelumfassend, alle stumpf oder spitz, die oberen fast ganzrandig, etwas stachelig gezähnt und ungeteilt, die unteren mehr oder weniger buchtig, alle unterseits auf den Nerven, besonders auf der Mittelrippe steif borstig, sonst kahl. Die kleinen Blütenköpfchen in zusammengesetzter vielverzweigter Rispe, alle Aeste laufen wie die Hauptachse in ein terminales Köpfchen aus. Die Blüten zwitterig, zungenförmig und gelb. Im Milchsaft 0,3% Lactucin (Bitterstoff), bis 66% Lactucerin (= Lactucon, Lattichfett), Lactupikrin usw.

5d) Schleimführende Pflanzen. Algen. Rhodophyceen. Zwei an felsigen Küsten der Nordsee und des Atlantischen Ozeans vorkommende Rotalgen, Chondrus crispus (L.) Stackhouse (= Sphaerococcus crispus Agardh) und in geringerer Menge Gigartina mamillosa (Goudenough und Woodward) Agardh (= Sphaerococcus mamillosus Agardh) liefern ausgewaschen, an der Sonne gebleicht und getrocknet das irländische Moos, den Knorpeltang, Carrageen, Alga Carrageen. Chondrus crispus am Grunde meist stielartig, einfach, mit einer kleinen, beim Einsammeln abgerissenen Haftscheibe; der getrocknet knorpelige, fleischige Thallus bis 15 cm im Durchmesser, flach, gallertartig, laubartig, wiederholt gabelig in breitere und schmälere Lappen geteilt, die Verästelungen entweder schmal, zusammengedrückt stielrund, in linealische, hirschhornähnliche Spitzen auslaufend oder seltener keilig-lappig verbreitert, dann an der Spitze meist kraus geschlitzt. Die Kapselfrüchte (Cystocarpien) eingesenkt, ragen nur wenig hervor. Bei Gigartina mamillosa der Thallus flacher, dünner, getrocknet etwas rinnig und sehr kraus, die Cystocarpien treten warzenförmig auf beiden Seiten aus dem Thallus hervor. Medizinisch verwendet in Abkochung als leicht verdauliches Nahrungsmittel für Kranke, als reizmilderndes, einhüllendes Mittel bei Husten, Lungenkrankheiten, bei Skrophulose usw., technisch als Klärmittel, Klebemittel, Bindemittel bei Wasserfarben, zur Jodgewinnung. Enthält bis zu 80% Basserin (= Pararabin, Carragenin, Carrageenschleim) usw.; in der nicht mehr als 16% betragenden Asche Chloride, Bromide und Jodide.

Flechten. Das isländische Moos, Cetraria islandica (L.) Acharius (= Lichen islandicus L., Physcia islandica DC.), eine über den größten Teil der nördlichen Halbkugel verbreitete, stets auf der Erde wachsende Strauchflechte, in Nordeuropa in der Ebene, im mittleren und süd-

lichen Europa auf höheren Bergen, findet als schleimiges Arzneimittel bei Lungenkrankheiten, ferner als Stärkungsmittel, Magenmittel, im hohen Norden als Nahrungsmittel Verwendung. Die Pflanze wird im Harz, Fichtelgebirge, in den Alpen usw. für den Lokalgebrauch gesammelt, kommt in größeren Mengen aus Skandinavien, Frankreich, Spanien, Tirol, der Schweiz, nicht aber aus Island in den Handel. Eine blattartig-strauchige, rasenbildende Strauchflechte, bis 10 cm hoch, aufrecht oder aufsteigend, fast laubartig, unregelmäßig gabelig verzweigt, beiderseits glatt, am Grunde rinnig, die Zweige gabelig gelappt, an den Rändern mehr oder weniger umgerollt, gefranst. Oberseits olivengrün bis kastanienbraun, am Grunde meist weiß oder blutrot, unterseits grauweißlich oder hellbräunlich, mit weißen eingesenkten Flecken. Die Droge — Lichen islandicus — enthält als wirksamen Stoff bis zu 70% Lichenin (Flechtenstärke), daneben Dextrolichenin, Protolichesterinsäure, Lichesterinsäure, Cetrarin (Bitterstoff) usw.

Orchidaceen. Von einer Anzahl Arten der Gattungen Orchis, Ophrys, Platanthera und Gymnadenia, Europa, Vorderasien, werden die in Deutschland (im Rhöngebiet, Taunus, Odenwald usw.) und Kleinasien gesammelten Knollen — Tubera Salep, Salepknollen — ihres Schleimgehaltes wegen (etwa 50%) als innerliches Mucilaginosum, reizmilderndes und einhüllendes Mittel bei Diarrhöen und Darmkatarrh der Kinder medizinisch verwendet. Zu nennen sind Orchis Morio L., O. mascula L., O. pallens L., O. coriophora L., O. globosa L., O. ustulata L., O. militaris L., O. papilionacea L., O. fusca Jacq., O. tridentata Scop., O. palustris Jacq. mit ungeteilten kugeligen, eirunden oder länglichen Knollen (nur diese sind in Deutschland pharmazeutisch zulässig), O. maculata L., O. latifolia L., O. sambucina L., O. incarnata L. mit handförmig gelappten oder doch zwei- bis mehrzackigen Knollen, Ophrys arachnites Murr., O. aranifera Huds., O. apifera Huds., O. myodes L., Anacamptis pyramidalis Rich. mit rundlichen und Gymnadenia conopea R. Br. und G. odoratissima Rich. mit gelappten Knollen. Ausdauernde Pflanzen mit am Grunde 2 länglichen, verkehrt-eiförmigen Knollen, dem schwammigen Mutterknollen mit dem blühenden aufrechten Sproß und dem glatten, festen und fleischigen Tochterknollen mit der Knospe für die nächste Vegetationsperiode. Nur die Tochterknollen sind pharmazeutisch gebräuchlich. Getrocknet etwa 0,5 bis 3 cm dick, 2 bis 4 cm lang, mehr oder weniger geschrumpft, außen gelblich, unregelmäßig gefurcht, bald glatt, bald rauher, auf dem Bruch hornartig.

Papilionaceen. Von Trigonella foenum graecum L., dem Bockshornklee, werden die schleimhaltigen Samen — Bockshornsamen, Semen Foenugraeci — in der Tierarzneikunde als auswurfbeförderndes Mittel gegen Katarrh der Larynx und der Bronchien, bei Druse der Pferde verordnet. Die Pflanze ist einjährig, krautartig, im Mittelmeergebiet wie im westlichen und südlichen Asien heimisch und besonders in Südeuropa, Indien, Marokko, Aegypten in Kultur. Der Stengel 30 bis 60 cm hoch, aufrecht, rund, glatt, steif; die Blätter abwechselnd, zum Teil lang gestielt (am Grunde des Blattstieles 2 zugespitzte Nebenblätter), dreizählig, die einzelnen Blättchen länglich-keilförmig oder verkehrt-eiförmig, stumpf oder mehr oder weniger ausgerandet, glatt, gegen die Basis unten schwach behaart, das mittlere Blatt etwas länger gestielt. Die Blüten einzeln oder zu zweien, achselständig, ungestielt, blaßgelb. Die Samen zu 10 bis 20 in den etwa bis 10 cm langen, nach unten schwach sichelförmig gekrümmten, am Ende in eine lange, feine und hohle Spitze auslaufenden netzartig geaderten Hülsen. Die Samen getrocknet sehr hart, bräunlichgelb oder braunrot, sehr ungleich gestaltet (fast rhombisch-vierseitig oder flach rautenförmig), etwas zusammengedrückt, durch eine tief einschneidende Furche in zwei ungleiche Teile geteilt. In den Samen 28% Schleim (der wirksame Stoff), die Alkaloide Trigonellin ($C_7H_7NO_2$, zu 0,13%, ohne physiologische Wirkung) und Cholin, fettes Oel, ätherisches Oel usw.

Linaceen. Linum usitatissimum L., der Lein, Flachs, eine ein-, zuweilen zweijährige, bis 60 cm hohe, wildwachsend nicht bekannte, sehr alte Kulturpflanze, zurzeit mit Ausnahme der äquatorialen Länder fast überall angebaut, liefert den Leinsamen, Semen Lini und das Leinöl, Oleum Lini. Man kultiviert den Flachs vorwiegend als Gespinstpflanze, nur einige Länder (besonders Indien, Rußland, Algerien, Aegypten, Brasilien, die Vereinigten Staaten Nordamerikas) bauen die Pflanze auch der ölreichen Samen wegen. Man unterscheidet Leinsaat (für die Aussaat bestimmte, ausgereifte, keimfähige Samen, nur diese sind pharmazeutisch gebräuchlich) und Schlagsaat (dient der Oelgewinnung, vielfach unausgereifte Samen, ein Nebenprodukt der Flachsgewinnung). Der Stengel einzeln, aufrecht, kahl, unten einfach, oben ästig; die Blätter zerstreut, lineal-lanzettlich, spitz, ungestielt, ganzrandig, glatt. Die Blüten in doldentraubigen Rispen, hellblau oder weiß, lang gestielt, fünfzählig. Die fünffächerigen, durch 5 wandständige, unvollständige, nicht bis zum Zentrum reichende Scheidenwände zehnfächerigen Kapseln mit 10 stark flachgedrückten, länglich-eiförmigen, scharfkantigen, 4 bis 6 mm langen, glatten, glänzenden, gelblichen bis dunkelrotbraunen Samen. Schleimgehalt der Samen 5 bis 6%, fettes Oel 30 bis 40%. Ein einhüllendes, reizmilderndes und resorptionshemmendes Mittel bei Katarrh, Diarrhöe, Erkrankungen der Harnröhre, äußerlich zu Kataplasmen, Latwergen, Klystieren.

Tiliaceen. Weniger in der Medizin, reichlich beim Volke finden die im Juni und Juli gesammelten, schnell und vorsichtig getrockneten Blüten der bekannten Winterlinde, Tilia cordata Miller (= T. ulmifolia Scopoli, T. parvifolia Ehrh.) und der Sommerlinde, Tilia platyphylla Scopoli (= T. grandifolia Ehrh.) ihres Schleim- und Gerbstoffgehaltes wegen innerlich als schweiß- und harntreibendes Mittel, äußerlich zu Kataplasmen, Mund- und Gurgelwässer Verwendung. Bäume mit fast kugeliger Krone, die Blätter wechselständig, mittellang gestielt, schief-rundlich-herzförmig oder schief dreieckig, zugespitzt, ungleich spitz gezähnt, oberseits dunkelgrün, unterseits graugrün bis blaugrün, beider-

seits kahl, in den Nervenwinkeln weißgelb oder rostbraun behaart. Die Knospen stumpf-eiförmig, kahl, abstehend. Die Blüten in drei- bis fünfzehnblütigen Trugdolden, dem 6 bis 8 cm langen Stiel des Blütenstandes bis zur Hälfte ein ziemlich gleich breiter, lineallänglicher häutiger Flügel — eines der Vorblätter des Blütenstandes — angewachsen. Das andere beträchtlich kleinere, schuppenartig entwickelte Vorblatt birgt die Knospe für den nächsten Blütenstand in seiner Achsel. Der Blütenstand der Winterlinde reichblütiger als der der Sommerlinde. 5 leicht abfallende Kelchblätter; 5 etwas größere Kronenblätter; 30 bis 40 in 5 Gruppen angeordnete, ursprünglich aus 5 Staubblättern hervorgegangene Staubfäden. Der Fruchtknoten aus 5 verwachsenen Fruchtblättern, oberständig, kugelig, fünffächerig, dicht behaart-filzig; die Frucht ein einsamiges Nüßchen.

Malvaceen. Vom Eibisch, Althaea officinalis L., werden die Blätter — Folia Althaeae — und die Wurzel — Radix Althaeae — ihres Schleimgehaltes wegen innerlich als deckendes Mittel bei entzündlichen Zuständen des Magens und Darmes, als reiz- und hustenmilderndes, auswurfbeförderndes Mittel, äußerlich zu Mund und Gurgelwässern, Kataplasmen benutzt. Eine ausdauernde Pflanze, heimisch in Mittel- und Südeuropa, Westasien, an Wegen, Gräben usw., kultiviert in Nordbayern, Thüringen, Sachsen, Hessen, Ungarn, Belgien, Frankreich. Der Stengel aufrecht, bis über 1 m hoch, unten holzig, oben krautig, ästig, weiß-filzig-zottig, innen markig. Die Blätter länger oder kürzer gestielt, bis 10 cm lang, breitherzförmig-eiförmig, drei- bis fünflappig mit spitzen Endlappen, am Grunde herzförmig oder keilförmig, drei- bis fünfnervig, grob gezähnt, beiderseits weichsammetartig behaart. Die Blüten blattwinkelständig, einzeln oder in kleinen Trauben. Der Außenkelch neunspaltig, mit lanzettförmigen Zipfeln; der Innenkelch etwas größer und fünfspaltig. Die 5 Kronblätter fast so lang wie breit, ausgerandet, rötlichweiß, am Grunde der Staubfadenröhre verwachsen; zahlreiche Staubgefäße. Medizinisch gebräuchlich sind nur die geschälten, gutgetrockneten, fleischigen, nicht holzigen, gelblich-weißen Wurzelzweige und Nebenwurzeln zweijähriger kultivierter Pflanzen. In den Wurzeln 35% Schleim, 37% Stärke, 10% Zucker, 2% Asparagin, Gerbstoff usw. — Gleiche Verwendung wie die Eibischblätter haben die Malvenblätter, Folia Malvae, von Malva silvestris L. und M. neglecta Wall. (= M. vulgaris Fries), ein- bis zweijährige Pflanzen, heimisch in Europa, Algerien, Mittelasien, für den pharmazeutischen Bedarf in Belgien und Ungarn, in kleineren Mengen auch in Bayern und Thüringen kultiviert. M. silvestris bis 1 m hoch, der Stengel rauhhaarig, die Blätter wechselständig, 7 bis 11 cm lang, 12 bis 20 cm breit, kürzer gestielt als bei M. neglecta, rundlich-nierenförmig, am Grunde flach-herzförmig, die 3 bis 7, meist 5 Lappen schärfer eingeschnitten, die einzelnen Lappen rundlich oder mehr spitz. Die Blüten in den Blattachseln büschelig gehäuft. Die Kronblätter hellpurpurrot mit dunkleren Streifen, die Blumenblätter drei- bis viermal länger als die Kelchblätter. M. neglecta wird bis 0,5 m hoch und zeigt meist hellrosenrote, fast weiße Blumenblätter, die Blätter bis 8 cm breit, lang gestielt, rundlich-herzförmig, am Grunde ein tiefer und schmaler nierenförmiger Einschnitt, die Lappen verhältnismäßig kurz. Behaarung beiderseits, bei M. silvestris stärker.

Caprifoliaceen. Sambucus nigra L., der Hollunder, ein durch ganz Europa und Mittelasien verbreiteter, bis 10 m hoher Baum mit dickem, schneeweißem Mark im Stamm, den Aesten und Zweigen. Die Blätter gegenständig, gestielt, mit 5 bis 7 eirunden oder länglich-eiförmigen, kurz- oder ungestielten, langzugespitzten, ungleich scharf gesägten, fast kahlen Fiederblättchen. Die Nebenblätter warzenförmig oder fehlend. Der Blütenstand eine vielblütige flache Trugdolde, am Grunde fünfteilig, mehrfach verzweigt, die kurzgestielten Blüten unter dem Fruchtknoten mit 2 hinfälligen Vorblättchen. Die Blüte klein, sympetal, gelblichweiß, leicht abfallend, mit kurzer Röhre, fünflappig. 5 dreieckige kurze Kelchblätter; 5 Staubgefäße. Der unterständige Fruchtknoten meist dreifächerig, der Griffel kurz, mit 3 kurzen stumpfen Narben. Die Beeren schwarz. Die getrockneten Blüten — Flores Sambuci, Fliedertee — beim Volke sehr geschätzt, innerlich als schweiß- und wassertreibendes Mittel, äußerlich zu Mund- und Gurgelwasser.

Compositen. Die Blätter von Tussilago farfara L., einer häufigen, auf feuchtem, tonigem oder lehmigem Boden wachsenden ausdauernden, bis 25 cm hohen Pflanze dienen ihres Schleimgehaltes wegen als Mucilaginosum und Hustenmittel. Der weißfilzige Stengel einfach, aufrecht, stets einköpfig, mit rötlichbraunen, lanzettlichen, spitzen, den Stengeln angedrückten Schuppenblättern besetzt. Die nach der Blütezeit erscheinenden Blätter grundständig, langgestielt, herzförmig-rundlich, buchtig, gezähnt, bis 15 cm lang und fast ebenso breit, oberseits kahl und dunkelgrün glänzend, unterseits filzig-weißlich. Der Hüllkelch des Blütenköpfchens zylindrisch; die goldgelben, fruchtbaren, zungenförmigen Randblüten in mehreren Reihen, die unfruchtbaren Scheibenblüten röhrig-trichterförmig, fünfzähnig.

5e) Planzen mit Süßstoff. Oleaceen. Fraxinus Ornus L. (= Fraxinus florifera Scopoli, Ornus europaea Persoon), die Mannaesche, ein im ganzen südlichen Europa und in Vorderasien einheimischer, bis 10 m hoher Baum, zur Saftgewinnung zurzeit nur im nordwestlichen Teile von Sizilien und stellenweise auf dem italienischen Festlande in Kultur. Die Blätter gegenständig, ohne Nebenblätter, unpaarig (siebenzählig) gefiedert, die Teilblättchen eiförmig, kurzgestielt (das Endblättchen länger gestielt), zugespitzt, kerbig-gesägt, oberseits kahl, unterseits schwach behaart. Die Blüten in achsel- und endständigen Rispen; der Kelch becherförmig mit 4 spitzen Abschnitten, die 4 Kronblätter gelblich, lang, schmal-lanzettlich, am Grunde paarweise verwachsen. 2 Staubgefäße. Die Frucht einsamig, lineal-lanzettlich, geflügelt. Zur Gewinnung des Saftes werden die Bäume vom 8. bis 10. Jahre an auf einer Seite in kurzen Abständen von 1 bis 4 cm mit zahlreichen parallelen, wagerechten Rindeneinschnitten versehen. Der austretende Saft erstarrt innerhalb weniger Stunden an der

Luft zu einer gelblichweißen, kristallinischen Masse, der Manna. Im Handel nur das in Sizilien gewonnene Produkt. Von den verschiedenen Handelssorten ist nur die sogenannte Stengelmanna, Manna cannellata, pharmazeutisch zulässig. Enthält bis 90% d-Mannit (ein sechswertiger Alkohol), daneben Manneotriose (ein Trisaccharid), Glykose, Schleim, Dextrin usw. Dient als leichtes Abführmittel.

Papilionaceen. Glycyrrhiza glabra L., die Süßholzpflanze s. unter 5b Glukoside führende Pflanzen.

5f) Pflanzen mit ätherischen Oelen. Aetherische oder flüchtige Oele nennt man organische Verbindungen sehr verschiedener Zusammensetzung, welche infolge ihrer Flüchtigkeit durch Destillation der Pflanzen mit Wasser oder Dampf gewonnen werden können. Sie bedingen den spezifischen Geruch und Geschmack der Pflanzen, sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und in Berührung mit der Luft flüchtig. Die Zahl dieser Verbindungen entspricht der Zahl der durch einen besonderen Geruch ausgezeichneten Pflanzen oder Pflanzenstoffe.

Coniferen. Juniperus communis L., der Wacholder, ein immergrüner, stark verzweigter Strauch, seltener Baum der gemäßigten und kalten Zone der nördlichen Halbkugel (ganz Europa, Mittel- und Nordasien), meisters auf Heiden und in Kiefernwäldern anzutreffen. Die Blätter zu 3 wirtelständig, sitzend, lineal, steif, stachelig spitz, oberseits hellgrün, flachrinnig, mit einem bläulichweißen Mittelstreifen, unterseits stumpf-gekielt. Die Blütenknospen auf verschiedenen Pflanzen. Die gelben männlichen Kätzchen fast sitzend, eiförmig-länglich, mit zahlreichen Staubfäden, in 3 bis 4 Wirteln angeordnet; die weiblichen Blütenkätzchen sehr kurz gestielt, aufrecht, die einzelnen Blüten aus 3 Samenknospen. Unter jeder der letzteren ein Deckblatt. Die Deckblätter werden nach der Befruchtung fleischig, wachsen zusammen, umschließen die 3 Samenknospen und bilden die Frucht. Medizinisch gebräuchlich sind die sorgfältig getrockneten, reifen, im zweiten Jahre von wildwachsenden Pflanzen gesammelten, schwarzbraunen, glänzenden oder schwach bestäubten, etwa erbsengroßen, fast kugeligen, fleischigen Früchte. In dem markigen mürben Fruchtfleisch 3 hartschalige braune Samen mit großen Oelschläuchen. Die Früchte und ein aus denselben zu etwa 1% gewonnenes ätherisches Oel dienen als Magenmittel, blähungtreibendes, harn- und auswurfbeförderndes Mittel, als Antiseptikum gegen Blasenleiden, als Gewürz, zur Branntweinfabrikation usw. — Von Juniperus Sabina L., dem Sadebaum, Sevenbaum sind die getrockneten beblätterten jüngsten, frucht- und blütentragenden Zweigspitzen, Herba Sabinae, Sadebaumspitzen, und ein durch Destillation mit Wasserdampf aus den frischen Blättern und Zweigspitzen gewonnenes ätherisches Oel, Oleum Sabinae, Sadebaumöl, zu 4 bis 5% in den Blättern enthalten, als Magenmittel, harntreibendes Mittel, Abtreibungsmittel, Wurmmittel, bei Gebärmutterleiden, Störungen der Menstruation usw. gebräuchlich. Das Oel gehört zu den stark wirkenden Heilmitteln, zu den irritierenden Giften, ruft leicht Abortus hervor, weshalb in seiner Verordnung Vorsicht geboten ist. Ein immergrüner, meist niedriger, ausgebreiteter Strauch oder kleiner Baum, heimisch, doch nicht allgemein verbreitet in der Tannen- und subalpinen Region von Mittel- und Südeuropa usw., bei uns häufig in Gärten und Baumanlagen kultiviert. Die Blätter sehr kurz, entweder (die jüngeren) vierzeilig-kreuzgegenständig, fast schuppenartig-dachziegelförmig, stumpflich, aufrecht fest angedrückt oder (die älteren) länger, dünner, etwas entfernt abstehend, lanzettförmig, zugespitzt, doch nicht stechend, oben hohl und bläulich, in abwechselnden dreigliederigen Wirteln. Alle Blätter auf der Mitte des Rückens mit einer eiförmigen bis langlinealischen Oeldrüse. Die Blüten in endständigen männlichen und weiblichen Kätzchen. Die Staubblüten länglich-eiförmig, an der Spitze kleiner Zweige, aus 10 bis 14 dreieckigen, schuppenförmigen, kreuzweise angeordneten Staubblättern; die Fruchtblüten einzeln an der Spitze kleiner aufrechter Zweige mit 4 gelblichweißen, fleischigen, 3 aufrechte Samenanlagen umschließenden Schuppenblättern. Die Beerenzapfen auf gekrümmten Kurztrieben, grün oder blauschwarz, fast kugelig, etwas höckerig, ein- bis viersamig, aus den 4 verwachsenen Schuppenblättern gebildet. — Verschiedene Pinusarten liefern das Terpentin, Terebinthina, Balsamum Terebinthinae, aus dem durch Destillation mit Wasserdampf das Terpentinöl, Oleum Therebinthinae, erhalten wird. Pinus Pinaster Solander (= Pinus maritima Poiret), die Seestrandfichte, heimisch in der Westhälfte des Mittelmeergebietes bis Portugal, ist die Stammpflanze für den gemeinen, französischen Terpentin, welcher den größten Teil des in Europa gewonnenen Terpentins bildet; Pinus Taeda L., P. palustris Miller, P. heterophylla Elliot, P. echinata Miller, P. australis Michaux u. a., Vereinigte Staaten von Nordamerika, sind als Stammpflanzen für den amerikanischen Terpentin zu nennen. Bedeutung für den Handel haben nur die amerikanischen und französischen Terpentinöle, andere Handelssorten sind von nebensächlicher Bedeutung. Die Vereinigten Staaten Nordamerikas produzieren jährlich etwa 70 Mill. kg Oel im Werte von 32 Mill. M. Neben dem amerikanischen und französischen Oel unterscheidet man noch österreichisches Terpentinöl von Pinus Laricio Poiret, Wiener Wald; galizisches Terpentinöl; Terpentinöl aus venetianischem (Lärchen-) Terpentin, von Larix decidua Miller (= Larix europaea DC.), Südtirol, Steiermark; Terpentinöl aus Kanadabalsam, von Abies balsamea Miller (= Pinus balsamea L.), in den Laurentine-Bergen, in der Provinz Quebec, ferner von Abies Fraseri Pursch. und Abies canadensis Michaux (= Tsuga canadensis Carr.); Terpentinöl aus Straßburger Terpentin, von Abies alba Miller (= Abies pectinata DC., Pinus Picea L.), Produktion sehr gering; russisches Terpentinöl von Pinus silvestris L. usw. Anwendung innerlich als reizendes Magenmittel gegen chronische Verdauungsstörungen, als harntreibendes Mittel bei Wassersucht, bei chronischen Katarrhen des Respirationsapparates und der Blase, bei

Gallensteinkoliken, bei Tripper, als Darmantiseptikum, als Wurmmittel, bei Krampfkolik der Kühe usw., gegen Phosphorvergiftungen, äußerlich als hautreizendes, erregendes und ableitendes Mittel, als Antiseptikum, Desinfiziens, zu Einatmungen bei Bronchitis und bei Lungengangrän.

Zingiberaceen. Die zu dieser Familie gehörigen offizinellen Pflanzen finden mehr als Gewürz (vgl. den Artikel „Gewürzpflanzen"), denn als Heilmittel Verwendung. Elettaria cardamomum White et Maton, die Stammpflanze der Kardamomen, Fructus Cardamomi, ist eine ausdauernde Pflanze mit knolligem, geringeltem und gegliedertem Wurzelstock und bis über 2,5 m hohen einfachen Stengeln aus zweizeiligen, großen, länglich-lanzettlichen, am Grunde scheidigen, zugespitzten, ganzrandigen, behaarten Blättern. Die bis 60 cm hohen, im oberen Teile verzweigten Blütentriebe mit meist vierblütigen Blütenständen aus grünlichweißen Blüten mit blauen bis purpurvioletten, gelbgerandeten Lippen. Heimisch in feuchten Bergwäldern der Westküste des südlichen Vorderindiens, hier und in anderen tropischen Gegenden, besonders aber in Malabar und auf Ceylon in Kultur. Die kurz vor der Reife in ganzen Fruchtständen abgeschnittenen, an der Sonne nachgereiften, getrockneten und gebleichten Früchte sind bis 1,5 cm, seltener bis 2 cm lang, dreifächerig, eirund oder länglich, stumpf dreikantig und springen fachspaltig auf. Die etwa 12 bis 25 Samen in drei doppelten, durch dünnhäutige Scheidewände getrennten Reihen, durch gegenseitigen Druck unregelmäßig kantig. Gehalt an ätherischem Oel 3 bis 8%. Anwendung als Magenmittel, Aromatikum, blähungstreibendes Mittel, an erster Stelle als Gewürz. — Alpinia officinarum Hance, eine ausdauernde, ursprünglich an der Süd- und Ostküste der chinesischen Insel Hainan heimische Pflanze, hier, auf der gegenüberliegenden Halbinsel Leitschon, in Siam usw. in Kultur. Die bis 2 m hohen Stengel tragen an der unteren Hälfte glatte Blattscheiden, in der oberen abwechselnde, fast sitzende, breitlanzettliche, beiderseits fast kahle, bis 60 cm lange Blätter. Die Blüten fast sitzend, grünlichweiß, an der Spitze des Stengels in schlaffen, aufrechten traubigen Rispen. Der reich sympodial verzweigte, hin- und hergebogene, bis 1 m lange, bis über 2 cm dicke Wurzelstock kommt getrocknet und zerschnitten als Rhizoma Galangae, Galgantwurzel, in den Handel, enthält 0,25 bis 0,35% Alkaloide (Alpinin, Galangin und Kaempferid), ätherisches Oel usw., dient als Aromatikum, Magenmittel, blähungtreibendes Mittel usw. — Curcuma zedoaria (Berg) Roscoe (= Curcuma Zerumbet Roxbourgh), die Stammpflanze der Zitwerwurzel, Rhizoma Zedoarinae, heimisch wahrscheinlich im tropischen Asien, kultiviert in Vorderindien, auf Ceylon, Madagaskar usw., ist eine ausdauernde Pflanze mit bis 40 cm langen, grundständigen, kurz scheidig gestielten, breitlanzettlichen, langzugespitzten, glatten, unterseits seidenhaarigen, oberseits kahlen Blättern, bis 30 cm hohem Blütenschaft mit bis etwa 12 cm langer Blütenähre aus grünen oder rosenfarbenen Deckblättern und gelben Blüten. Die in fast kreisrunden, bis 4 cm breiten, bis 1 cm dicken Querscheiben zerschnittenen, seltener der Länge nach halbierten, eirunden oder birnförmigen, quergerunzelten, getrockneten Knollen des Wurzelstockes dienen wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel (1 bis 1,8%) gleichen Zwecken wie die Galgantwurzel. — Zingiber officinale Roscoe (= Amomum Zingiber L.) ist die Stammpflanze des Ingwer, Rhizoma Zingiberis. Eine wahrscheinlich in Ostindien heimische, hier, auf den Inseln des südasiatischen Archipels wie in anderen tropischen und subtropischen Gegenden häufig kultivierte, bis 1 m hohe, ausdauernde krautartige Pflanze mit zweizeilig geordneten, langscheidigen, fast sitzenden, schmallanzettlichen, lang zugespitzten, ganzrandigen, glatten Blättern, die Achse sehr kurz. Die Blütensprosse niedriger, nur mit langscheidigen Schuppenblättern ohne eigentliche Spreite bekleidet. Hochblätter, in deren Achseln die Einzelblüten stehen, groß und besonders am Rande lebhaft gefärbt. Die Blüten hellgelb mit violettem, heller geflecktem Labellum. Der Wurzelstock horizontal kriechend, knollig-ästig, in einer Ebene verzweigt, seitlich zusammengedrückt, geringelt. Der Gehalt an ätherischem Oel je nach der Sorte 1 bis 3%, daneben Harz und Gingerol (scharfaromatisch). In der Heilkunde wie Galgant benutzt, hauptsächlich als Gewürz.

Piperaceen. Piper cubeba L. fil. (= Cubeba officinalis Miquel), ein bis 6 m hoher, zweihäusiger Kletterstrauch mit gegliedertem Stengel, abwechselnden, gestielten, herzförmigen bis eiförmigen, lederigen, kahlen, zugespitzten Blättern, heimisch im malaiischen Archipel, kultiviert auf Java, Sumatra, Westindien usw. Die Früchte zu 4 bis 5 cm langen, dichten Aehren vereinigt. die männlichen Kätzchen sehr kurz gestielt, schlank, walzenförmig, die weiblichen länger gestielt. Nur die vor vollständiger Reife gesammelten, ausgewachsenen, sorgfältig getrockneten Früchte — die Kubeben, Cubebae — sind medizinisch gebräuchlich, wirksam sind die zu 1,7% in den Früchten enthaltene Kubebenharzsäure und das ätherische Oel (7 bis 18%). Verwendung als gewürzhaftes Stomachikum, anregendes Mittel, auswurfbeförderndes Mittel, an erster Stelle gegen Blasen- und Harnröhrenkatarrh.

Santalaceen. Santalum album L., ein in Indien (Mysore) heimischer, 6 bis 10 m hoher, dicht belaubter, immergrüner Baum, kultiviert in den Gebirgen von Coory, Bombay, Madras und besonders Mysore, auf den Sandelholzinseln des indischen Archipels usw., liefert das ostindische und Macassar-Sandelholzöl, Oleum Santali. Andere Oel liefernde Arten sind Santalum freycinetianum, Sandwichinseln, S. Yasi, Fidchiinseln, Fusanus spicatus, F. acuminatus, Australien. Von den verschiedenen Handelssorten ist nur das ostindische Oel offizinell, aus dem Kernholz der Stämme zu 2 bis 5% durch langsame Destillation mit Wasserdampf erhalten. Es enthält 80% α- und β-Santalol (kein einheitlicher Körper), 6% α- und β-Santalen (Sesquiterpene), 3% Santalal (Aldehyd), Santalon (Keton) usw. Anwendung gegen Tripper, als auswurfbeförderndes Mittel.

Lauraceen. Diese Familie ist reich an Pflanzen mit ätherischen Oelen. Der offizinelle Kassia- oder chinesische Zimt, Cortex

Cinnamomi Cassia s. chinensis, stammt von Cinnamomum Cassia (Nees v. E.) Blume (= C. aromaticum Ch. Nees, Laurus Cassia L.), einem ansehnlichen Baum, heimisch und kultiviert im südlichen China, Annam, Cochinchina, ferner kultiviert auf Japan, Sumatra, Ceylon, in Südamerika usw. Der gleichfalls offizinelle Ceylonzimt, Cortex Cinnamomi ceylanicus wird von Cinnamomum ceylanicum Blume (= Laurus Cinnamomum L.) gewonnen, einem bis 9 m hohen Baum (in Kultur strauchartig), auf Ceylon heimisch und in sogenannten Zimtgärten kultiviert, ferner angebaut im südlichen Ostindien, auf Java, Sumatra, in Westindien, Südamerika usw. Die Rinden finden wegen ihres Gehaltes an ätherischen Oelen (je nach der Art 1 bis 4%) hauptsächlich als Gewürz Verwendung, in der Heilkunde innerlich als gewürzhaftes Stomachikum, Nervinum, als krampfstillendes Mittel, als menstruationsbeförderndes Mittel, Geruchs- und Geschmackskorrigens (vgl. den Artikel „Gewürzpflanzen"). — Aus den Wurzeln und dem unteren Stammholz von Cinnamomum camphora L. (Nees v. E. et Ebermaier) (= Camphora officinalis Nees, Laurus camphora L.), einem an der chinesischen Küste von Cochinchina bis zur Mündung des Jang-tse-kiang, besonders in den südlich vom 34. Breitengrad gelegenen Teilen Japans, den Inseln Kiushiu, Shikoku, Formosa heimischen, hier wie in Aegypten, auf Madagaskar, den Kanaren, Ceylon usw. kultiviertem Baum wird an Ort und Stelle in primitiver Weise durch Destillation mit Wasserdampf und spätere Sublimation der Kampfer, Camphora, gewonnen. Ein bis 30 und mehr Meter hoher Baum mit abwechselnden, elliptischen bis länglichlanzettlichen, kurzgestielten, steifen, glatten, ganzrandigen, stark fiedernervigen, kampferartig riechenden Blättern. Der Kampfer findet sich gelöst in einem, in zahlreichen Oelzellen gebildeten ätherischen Oel, letzteres setzt sich durch Oxydation im lebenden Baum in Kampfer um. Je älter der Baum und je dichter das Holz, je höher der Kampfergehalt. In den Handel kommt der Kampfer in 1 bis 5 kg schweren, konvex-konkaven, in der Mitte durchlöcherten Kuchen, eine weiße, in kleinen Stücken farblose, durchscheinende, kristallinisch-körnige, auf der Schnittfläche glänzende Masse. Kampfer wirkt innerlich in kleinen Dosen beruhigend, in größeren Gaben als kräftiges Erregungsmittel des zentralen Nervensystems bei kollapsartigen Zuständen, besitzt sehr gute Wirkung auf das Herz, bekämpft Herzschwächen; ferner als auswurfbeförderndes Mittel bei Keuchhusten, Asthma, bei Delirium tremens. Aeußerlich zu Einreibungen als reizendes, ableitendes, hautrötendes und schmerzlinderndes Mittel, bei rheumatischen Leiden, Lähmungen usw., als Antiparasitikum, Antiseptikum. Kampfer ist ein Keton $C_{10}H_{16}O$. — Sassafras officinale Nees v. E. (= Laurus Sassafras L.), ein im östlichen Nordamerika, Florida, Virginien, Pennsylvanien einheimischer, sehr verbreiteter, bis 10 und mehr Meter hoher zweihäusiger Baum mit abwechselnden, großen, grünen, rot gestielten und rot geaderten, einfachen oder zwei- bis dreilappigen, anfangs behaarten, später kahlen Blättern, kleinen, gelben, in Doldentrauben angeordneten Blüten und blauschwarzen, eiförmigen Beeren in kleinen roten Bechern auf Stielen von gleicher Farbe. Die im Herbst ausgegrabenen, bis 20 cm dicken, ästigen, knorrigen und holzigen Wurzeln — Radix Sassafras, Sassafraswurzel, Lignum Sassafras, Sassafrasholz — dienen wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel als harn- und schweißtreibendes Mittel, hauptsächlich als Blutreinigungsmittel, bei Gicht, Asthma, Rheumatismus, Hautausschlägen usw.

Cruciferen. Brassica nigra (L.) Koch (= Sinapis nigra L., Brassica sinapoides Roth), eine in Mittel- und Südeuropa, Mittelasien, Nordafrika, Nord- und Südamerika als Feldfrucht kultivierte, einjährige Pflanze [daneben in Indien Br. juncea (L.) Hook. f. et Thoms (= Sinapis juncea L.) und in Südrußland Br. Besseriana Andr. reichlich in Kultur]. Der Stengel aufrecht, sparrig-ästig, bis über 1 m hoch, in seinem unteren Teil zerstreut behaart. Die unteren Blätter leierförmig-fiederteilig mit großem, länglichrundem, ungleich buchtig gezähntem Endlappen, die obersten Blätter ganzrandig und lineal, alle gestielt. Die Blüten in end- und achselständigen Trauben, jede Blüte mit 4 linealen, abstehenden Kelchblättern, 4 goldgelben genagelten Kronblättern, 4 langen und 2 kurzen Staubfäden. Die Frucht eine bis 30 mm lange, bis 2 mm breite, fast vierkantige, kurz gestielte Schote, zweifächerig, in jedem Fache 4 bis 6 annähernd kugelige, hell- oder dunkelrotbraune Samen. Diese geben neben etwa 30% fettem Oel eine Ausbeute von 0,5 bis 0,75% ätherischem Oel; das Glukosid Sinistrin (myronsaures Kali) spaltet sich bei Gegenwart von Wasser durch das eiweißartige Ferment Myrosin in Senföl, Rechtstraubenzucker und Kaliumbisulfat. Das ätherische Oel — Oleum Sinapis aeth. — in Verdünnung mit Spiritus zu Einreibungen bei Gicht, Rheumatismus, Zahnschmerz usw., der Samen — Semen Sinapis — gepulvert als Brechmittel bei Vergiftungen, in der Tierheilkunde als Magenmittel, harntreibendes Mittel, äußerlich in Form des Senfteiges zu Aufschlägen bei Ohnmachten, Blutandrang zum Kopfe, Neuralgie, Entzündung innerer Organe, bei Rheumatismus usw.

Rutaceen. Citrus aurantium L. subspec. amara L., die Orange, Pomeranze, heimisch im Nordosten Indiens und in Südchina, angebaut im Orient und Südeuropa, und Citrus medica L. subspec. Limonum (Risso) Hooker fil., der Zitronenbaum, heimisch im südlichen Himalaya, Persien, Medien, gleichfalls angebaut im Mittelmeergebiet, in Südafrika und Nordamerika (vgl. den Artikel „Obst"). Von beiden Bäumen werden die getrockneten Rinden der reifen Früchte — die Pomeranzen- oder Orangenschalen, Cortex Aurantii fructus und die Zitronenschalen, Cortex Citri fructus — von ersterer auch die getrockneten, unreif abgefallenen, 0,5 bis 2 cm dicken runden oder stumpf-eiförmigen Früchte — Fructus Aurantii immaturi, unreife Pomeranzen — und die getrockneten Blätter — Folia Aurantii — verwendet. Gehalt an ätherischem Oel etwa 1,25%. Anwendung des ätherischen Oeles und des Bitterstoffes wegen als aromatisches, appetitanregendes und verdauungbeförderndes Mittel, als Geschmackskorrigens, Nervenheilmittel und krampfstillendes Mittel. — Von Ruta graveolens L., der

Gartenraute, einer ausdauernden, bis 1 m hohen halbstrauchartigen Pflanze Südeuropas und Nordafrikas, bei uns in Gärten kultiviert und auch oft verwildert, war das Kraut früher offizinell, wird beim Volke jetzt noch als Abtreibungsmittel benutzt. Das Kraut enthält ätherisches Oel, ein Glukosid Rutin, ein flüchtiges Alkaloid, Cumarin usw., der Genuß der frischen Pflanze kann tödliche Wirkung haben. Der Stengel aufrecht, ästig, kahl, weißlich bereift, glatt; die Blätter abwechselnd, die unteren zwei-, fast dreifach fiederschnittig, die oberen einfacher, dreizählig bis ungeteilt, gestielt, die Blättchen etwas dicklich, lanzettförmig-spatelförmig, kahl, mattgrün. Die Blüten trugdoldig, die endständigen Blüten der Hauptverzweigungen fünfzählig, die übrigen vierzählig. Die Kronblätter gelblichgrün, an ihren fransig angefressenen Rändern schuhförmig aufwärts gebogen, nach unten in der Regel plötzlich verschmälert. Die Staubblätter in zwei-, vier- oder fünfzähligen Kreisen, der Fruchtknoten aus 4 oder 5 am Grunde miteinander verwachsenen Fruchtblättern. Die Frucht eine vier- oder fünffächerige Kapsel, in jedem Fache zahlreiche Samen.

Anacardiaceen. Die Wurzelrinde von Rhus aromatica Aiton, einem in den mittleren und südlichen Vereinigten Staaten von Nordamerika heimischen, 1 bis 2 m hohen Strauch, enthält ätherisches Oel und Weichharz und ist als kräftigendes und harntreibendes Mittel bei Nieren-, Blasen- und Gebärmutterblutungen, bei Durchfall, Dysenterie, Diabetes, Syphilis usw. im Gebrauch. — Im mittleren und südlichen Deutschland ist oft in Gärten wie auch verwildert der Giftsumach anzutreffen, Rhus toxicodendron L. (= Rhus radicans L., Toxicodendron magnum Steud.), ein in Gebüschen und Wäldern des mittleren und nördlichen Nordamerika, in Ostasien heimischer vielgestaltiger Strauch verschiedener Größe, bald mit kleinem aufrechtem Stamm (= Rh. toxicodendron quercifolium Michx.), bald niedrig und liegend (= Rh. toxicodendron α vulgare Michx.). Die Blätter lang gestielt, dreizählig, mit zarten, buchtig gezähnten oder weitläufig gekerbten, unterseits weichhaarigen, spitzen, ungleich entwickelten Blättchen. Das mittlere und etwas größere Blatt langgestielt, oval, oben kurz zugespitzt oder in eine lange Spitze ausgezogen, die seitenständigen kurz gestielt oder sitzend, oben zugespitzt. Die Farbe unterseits dunkelgrün, oberseits heller. In den frischen Blättern wie überhaupt in allen Teilen der Pflanze ein an der Luft sich schwärzender, auf der Haut Entzündung und Anschwellung bewirkender Harzsaft.

Myrtaceen. Jambosa caryophyllus (Sprengel) Niedenzu (= Eugenia caryophyllata Thunberg, Caryophyllus aromaticus L.), der Gewürznelkenbaum, ein bis 18 m hoher Baum mit dichter, immergrüner, pyramidenförmiger Laubkrone, heimisch auf den Molukken und den südlichen Philippinen, kultiviert in fast allen Tropenländern (vgl. den Artikel „Gewürzpflanzen“). Die nach völliger Entwickelung der Blütenknospen kurz vor dem Abfallen der Blütenblätter geernteten, an der Sonne auf Matten unter Palmenblättern sorgfältig getrockneten Blüten — die Gewürznelken, Caryophylli, Flores Caryophylli — besitzen einen vierkantigen unterständigen, zweifächerigen Fruchtknoten (Blütenachse), 4 bleibende, dreieckige, abstehende Kelchblätter, 4 fast kreisrunde, sich dachziegelig deckende Kronblätter, zahlreiche gegen den Griffel gekrümmte Staubblätter und einen einfachen Griffel. Innerhalb der Staubblätter ein viereckiger Drüsenring. Blütenblätter und Staubfäden vielfach abgefallen. Die Frucht eine beerenartige Scheinfrucht, dadurch entstanden, daß bei der Fruchtreife die mit dem Fruchtknoten fest verwachsene Blütenachse fleischig wird und das Perikarp mit dem Samen umschließt. Der Gehalt der Blüten an ätherischem Oel 16 bis 25%, durchschnittlich 17 bis 19%. In der Medizin Blüten wie ätherisches Oel als Magenmittel, als Mittel zur Anregung der Speichelsekretion, als Gegenmittel bei Diarrhöe, als Konservierungsmittel für leicht verderbliche Mixturen, Korrigens, Kaumittel, zu Zahnpulvern, Zahntropfen usw.; Küchengewürz. — Verschiedene Eukalyptusarten, hauptsächlich Eucalyptus globulus Labillardière, der Fieberbaum, ein bis 60 und mehr Meter hoher Baum Australiens, zur Assanierung sumpfiger Gegenden seiner Schnellwüchsigkeit und seines günstigen Einflusses wegen in Afrika, Südeuropa und anderen warmen Ländern angebaut, daneben E. amygdalina Labill., E. dumosa Maid., E. oleosa F. v. M., E. rostrata Schlechtd., E. sideroxylon A. Cunn., E. odorata Behr und zahlreiche andere Arten liefern in ihren Blättern das ätherische Eukalyptusöl, Oleum Eucalypti. Meist versteht man unter letzterem nur das Oel von E. globulus. E. globulus hat zweierlei Blattformen, die zuerst erscheinenden dorsiventralen Blätter junger Bäume oder jüngerer Zweige älterer Bäume und die später erscheinenden isolateralen Blätter. Erstere sind gegenständig, 10 bis 12 und mehr Zentimeter lang, 6 bis 7 cm breit, sitzend, eiförmig, mit herzförmigem Grunde stengelumfassend, bereift, letztere sind zerstreut, gestielt, sichelförmig, zugespitzt, nicht herzförmig an der Basis, bis 20 cm und mehr lang, bis 5 cm breit, lederig, kahl, blaugrün, am Stiele gedreht. Der Mittelnerv tritt scharf hervor. Gehalt an ätherischem Oel etwa 0,75%; das Oel des Handels wird hauptsächlich in Australien gewonnen.

Umbelliferen. Einige offizinelle Pflanzen aus dieser Familie finden wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel mehr als Gewürz (vgl. den Artikel „Gewürzpflanzen“), denn als Heilmittel Verwendung. Der Anis, Fructus Anisi, von Pimpinella anisum L., einer einjährigen, bis 50 cm hohen Pflanze des östlichen Mittelmeergebietes, hier und in fast allen wärmeren Klimaten (in Deutschland, Rußland, Italien, Spanien, Frankreich, Oesterreich usw.) kultiviert. Ein Kraut mit stielrundem, zartgerilltem Stengel, die untersten Blätter ungeteilt, herzförmig-rundlich mit eingeschnitten-gesägten Rändern, die mittleren mehrfach gefiedert mit keilförmigen und gelappten oder lanzettlichen Zipfeln, die obersten dreispaltig oder ungeteilt. Dolden und Döldchen vier- bis neunstrahlig. Hülle und Hüllchen fehlen meist. 5 gleich große, umgekehrt-herzförmige Kronblätter mit eingebogenen Zipfeln. Die Früchte eirund, rauh behaart, mit dem Griffelpolster und den 2 Griffeln gekrönt.

Der Kümmel, Fructus Carvi, von Carum carvi L., einer zweijährigen, bis 1 m hohen, in Nord- und Mitteleuropa fast überall auf Wiesen anzutreffenden Pflanze, angebaut in Mittelrußland, Holland, Finnland, Norwegen, England, Deutschland usw. Der Stengel kahl, gefurcht, vom Grunde an verästelt, röhrig; die Blätter doppelt gefiedert, die Abschnitte fiederspaltig und fiederteilig mit linealen, spitzen Zipfeln, die Wurzelblätter scheidig gestielt. Die Blüten in end- und blattwinkelständigen, zusammengesetzten, acht- bis zehnstrahligen Dolden, die Döldchen zehn- bis fünfzehnstrahlig. Hüllen fehlen, die Hüllchen armblättrig, fehlen oft auch. Die Endzipfel der 5 weißen Kronblätter umgeschlagen. Die Frucht länglich-eirund, von der Seite zusammengedrückt, kahl, mit einem gewölbten Griffelfuß und 2 sehr kurzen, zurückgebogenen Griffeln. An dritter Stelle der Fenchel, Fructus Foeniculi, von Foeniculum vulgare Miller (= F. capillaceum Gilbert), einer ein- bis mehrjährigen Pflanze, heimisch vom Kaukasus bis Abessinien, vielfach kultiviert, bei uns auch verwildert. Der Stengel stielrund, aufrecht, fein gerillt, wie die ganze Pflanze kahl; die Blätter gestielt, am Grunde gescheidet, drei- bis vierfach fiederschnittig, die einzelnen Abschnitte fädlich. Die Dolden zehn- bis zwanzigstrahlig, ohne Hüllen, die Döldchen reichstrahlig, ohne Hüllchen. Die Blüten mit 5 gelben, rundlichen, an der Spitze eingerollten Blumenblättern. Von allen drei Pflanzen werden die Früchte und das in den Früchten enthaltene ätherische Oel als Magenmittel, blähungtreibendes und auswurfbeförderndes Mittel, als Mittel zur Beförderung der Menses und zur Steigerung der Milchabsonderung verwendet, dienen aber hauptsächlich zum Würzen. — Angelica Archangelica L. (= Archangelica officinalis Hoffmann, Angelica officinalis Mönch), eine zweijährige Pflanze, heimisch im nördlichen Europa und im mitteleuropäischen Gebirge, angepflanzt im nördlichen und mittleren Deutschland. Der Stengel aufrecht, stielrund, hohl, kahl, zuweilen rötlich angehaucht, bis 2,5 m und höher. Die unteren Blätter bis über 50 cm lang, gestielt, zwei- bis dreifach fiederschnittig, oberseits dunkelgrün, unterseits bläulichgrün, beiderseits kahl, die oberen Stengelblätter einfacher. Der Blattstiel am Grunde zu einer großen, blasenartigen Scheide erweitert. Die Blüten in sehr großen, fast kugelförmigen, zusammengesetzten, vielstrahligen Dolden an den Enden der Hauptachse und der Seitenäste, die Döldchen vielstrahlig; Hüllen fehlen, die Hüllchen zurückgeschlagen, aus sehr zahlreichen linealischen Blättchen. Die Blüten grün, der Kelch als sehr schwach gezähnelter Wulst, die 5 elliptischen Blumenblättchen an der Spitze nach innen breit umgebogen. Die Frucht oval, kahl. Der getrocknete, mit zahlreichen Blattresten usw. beschopfte, unten oft abgestorbene Wurzelstock mit den Wurzeln — Angelikawurzel, Radix Angelicae — innerlich als harntreibendes Mittel, Magenmittel, Reizmittel für das Nervensystem, krampfstillendes Mittel, äußerlich zu Einreibungen, Bädern. Im hohen Norden Europas sind die frischen grünen Pflanzenteile ein beliebtes Gemüse. In der trockenen Wurzel 0,35 bis 1,0 %, in frischer Wurzel 0,2 bis 0,37 % ätherisches Oel, daneben Harz, Angelikasäure, Bitterstoff, Gerbstoff usw. — Levisticum officinale Koch (= Ligusticum Levisticum L., Levisticum vulgare Reichb.), wahrscheinlich in Südeuropa heimisch, in größeren Mengen in Sachsen, Thüringen, Holland und Frankreich angebaut, vielfach in Bauerngärten als Küchengewürz gezogen. Der Stengel steif aufrecht, bis 2 m hoch, besonders oben reichlich verästelt, stielrund, feingestreift, kahl, hohl, nur an den Blattansatzstellen durch Querböden gefächert. Die Blätter spiralig, die untersten langgestielt, unpaarig-doppeltgefiedert, der Blattstiel am Grunde scheidig erweitert. Die Fiederchen mehr oder weniger, die Endfiederchen bisweilen sehr tief geschlitzt oder gelappt, umgekehrt-eiförmig, dunkelgrün, beiderseits glänzend. Die oberen Blätter einfacher, kurz gestielt, fiederspaltig bis dreilappig, zuletzt ganzrandig. Die ganze Pflanze kahl. Die Blüten in zusammengesetzter, ziemlich flacher, meist acht- bis fünfzehnstrahliger Dolde. Die Hülle sechs- bis fünfzehnblättrig, zurückgeschlagen, die Blättchen schmal, zugespitzt, grün und weiß berandet. Am Grunde der reichblütigen Döldchen ein Hüllchen aus zahlreichen Blättchen. Die Blumenblätter gelb, an der Spitze eingebogen. Die Frucht elliptisch, vom Rücken her zusammengedrückt. Der Wurzelstock und die Wurzeln frisch fleischig, getrocknet schwammig und weich, hellgraubraun, oft mehrköpfig. In der frischen Wurzel 0,3 bis 0,5 %, in der getrockneten 0,6 bis 1 % ätherisches Oel usw. Die getrocknete Wurzel — Liebstöckelwurzel, Radix Levistici — innerlich als harntreibendes Mittel, Magenmittel, krampfstillendes Mittel usw., Volksmittel. — Ferner Pimpinella Saxifraga L. und P. magna L. und Varietäten, durch ganz Europa und Vorderasien auf Wiesen, Weiden, an Wegen usw. verbreitete ausdauernde Pflanzen. Der getrocknete Wurzelstock außen gelblichgrau, meist mehrköpfig, mit den Resten der hohlen oberirdischen Achsen und den Narben abgeschnittener Knospen. An der Basis des Wurzelstockes eine einfache, spindelförmige, außen groblängsfurchige, mit starken Warzen besetzte Hauptwurzel oder mehrere Wurzelfasern. Die Wurzel — Radix Pimpinellae, Bibernellwurzel — enthält zu 0,4 % ätherisches Oel usw., dient als Volksmittel wie Angelika und Levistikum, die Tinktur zu Mund- und Gurgelwässern.

Labiaten. Von den zahlreichen, wegen ihres Gehaltes an ätherischen Oelen zu Heilzwecken benützten Lippenblütlern sind hier nur die wichtigsten aufgeführt. Lavandula spica L. (= L. officinalis Chaix.), in den westlichen Mittelmeerländern heimisch, zur Oelgewinnung in Südfrankreich, England kultiviert. Ein stark verästelter, bis 60 cm hoher Halbstrauch mit einfachen, vierkantigen, am Grunde beblätterten Aesten. Die Blätter gegenständig, sitzend, linealisch bis lanzettlich, mit umgebogenem Rand, anfänglich filziggrau, später grün, unterseits drüsig punktiert. Die getrockneten, vor der vollständigen Entfaltung von der endständigen, blattlosen, ährenförmigen, lockeren Infloreszenz gesammelten Blüten — Lavendelblüten, Flores Lavandulae — besitzen röhrenförmigen, stark längsrippigen, weißlichen, nach oben stahlblauen, drüsigpunktierten Kelch, blaue, röhrenartig geschlossene Blumenkrone mit verkehrtherzförmiger zweilappiger Oberlippe und gleich-

mäßig gerundeter dreilappiger Unterlippe. 2 längere und 2 kürzere Staubgefäße, in halber Höhe der Kronröhre innen angewachsen; ein oberständiger Fruchtknoten aus 2 Fruchtblättern gebildet, durch falsche Scheidewände vierteilig. Die Samen als 4 Nüßchen. Gehalt an ätherischem Oel bis 3%. Aeußerlich zu Bädern, Kräuterkissen, Essenzen, Einreibungen usw. — Von der Melisse, Melissa officinalis L., der Pfefferminze, Mentha piperita L. (wahrscheinlich ein Bastard zwischen M. aquatica L. und M. viridis L.), dem Rosmarin, Rosmarinus officinalis L., und dem Salbei, Salvia officinalis L. sind die getrockneten Blätter medizinisch gebräuchlich. Melissa officinalis L. ist eine in Südeuropa heimische, bei uns in einigen Gegenden angebaute Pflanze mit bis 90 cm hohem, vierseitigem, ästigem Stengel und gegenständigen, langgestielten, 3 bis 5 cm langen, eiförmigen oder mehr oder weniger herzeiförmigen, stumpf grobkerbig gesägten, oberseits gesättigtgrünen und zwischen den tiefer liegenden Nerven runzelig-gewölbten, unterseits helleren Blättern. Die Blüten in kurzgestielten, achselständigen, einseitswendigen Scheinquirlen. Der Gehalt der getrockneten Blätter — Melissenblätter, Folia Melissae — an ätherischem Oel 0,1 bis 0,25%. — Mentha piperita L., angeblich in England wild, in England, Deutschland, Frankreich, Rußland, Indien, Japan, den Vereinigten Staaten Nordamerikas in größeren Mengen zur Oelgewinnung kultiviert. Der Stengel bis 1 m hoch, aufrecht, vierkantig; die Blätter gegenständig, kurzgestielt, in den Blattstiel verschmälert, 3 bis 9 cm lang, eilanzettlich bis eiförmig-länglich, mehr oder weniger zugespitzt, ungleich scharf gesägt, oberseits hochgrün, unterseits etwas blasser, fast kahl, auf beiden Seiten mit zahlreichen punktförmigen, gelblichen Drüsenschuppen. Der Blattstiel und die Nerven vielfach violett gefärbt. Die Blüten in reichblütigen Scheinquirlen, die unteren gestielten voneinander abgedrückt, die oberen sitzenden dicht zusammengedrängt, die Farbe der Blumenkrone dunkelviolett. In den getrockneten Pfefferminzblättern, Folia Menthae piperitae, 1 bis 2,5%, im frischen Kraut 0,1 bis 0,25% ätherisches Oel. Beide Pflanzen dienen als Magenmittel, blähungtreibendes, schweißtreibendes und krampfstillendes Mittel, bei Kolik, Diarrhöen, Uterus- und Blasenleiden usw. Von Rosmarinus officinalis L., einem 1 bis 2 m hohen immergrünen, stark verästelten Strauch der Mittelmeerländer, dort wie in England kultiviert, werden die getrockneten Blätter — Rosmarinblätter, Folia Rorismarini — als blähungtreibendes und anregendes Mittel, zur Beförderung der Menses, äußerlich zu Einreibungen verwendet. Die Blätter gegenständig, dicht zusammenstehend, fast sitzend, starr, gleichbreit, lineal, stumpf, ganzrandig, lederartig, am Rande stark eingerollt, die Unterseite nur als schmale Furche sichtbar. Oberseits glänzend hellgrün, runzelig, kahl, unterseits weiß- oder grünfilzig, mit stark hervortretender Mittelrippe. Die Blüten kurz gestielt, hellviolett, in achselständigen, vier- bis achtblütigen Trauben. Von den 4 Staubfäden die beiden unteren fruchtbar, die oberen länger, unfruchtbar, oft verkümmert oder fehlend. Oelgehalt 1%. — Salvia officinalis L., ein bis 70 cm hoher Strauch oder Halbstrauch Südeuropas (Mittelmeergebiet), bei uns häufig kultiviert, als Gartenpflanze vielfach angebaut. Man bevorzugt zum medizinischen Gebrauch die Blätter kultivierter Pflanzen. Diese gestielt, bis 10 cm lang, länglich, lanzettlich oder eiförmig, spitz oder stumpf, am Rande fein gekerbt, am Grunde in den Blattstiel verschmälert, abgerundet oder schwach herzförmig, nicht selten geöhrt, im allgemeinen verschieden gestaltet. Charakteristisch die kleinaderig-runzelige Spreite, welche zwischen den Maschen des dichten Nervennetzes nach oben gewölbt ist. Beide Blattseiten je nach dem Standort gleichmäßig weiß- oder graufilzig, grünlich bis silbergrau. Die Blumenkrone violett, zweilippig, die Oberlippe helmartig, die größere Unterlippe dreilappig mit gespreiztem zweilappigem Mittellappen. Nur 2 Staubfäden. Der Griffel nach vorn übergebogen, endet in eine zweispaltige Narbe, deren Zipfel ungleich groß sind. Gehalt an ätherischem Oel 1,5 bis 2,5%. Anwendung als fäulniswidriges Mittel, Konfortativum, zusammenziehendes Mittel (wegen des Gerbsäuregehaltes), zu Mund- und Gurgelwässern, bei Angina und Skorbut, zu Kataplasmen, zur Verminderung der Milchabsonderung, die Tinktur gegen übermäßige Schweißabsonderung.

Compositen. Matricaria chamomilla L., die Kamille, eine einjährige, in Europa und Westasien weitverbreitete, in Nordamerika und Australien eingebürgerte Unkrautpflanze und Anthemis nobilis L., ausdauernd, wildwachsend im südlichen und westlichen Europa, kultiviert in Deutschland, Belgien, England usw., liefern die Kamillen, Flores Chamomillae bezw. die römischen Kamillen, Flores Chamomillae romanae. Erstere besitzt bis 20 cm hohen, verästelten, aufrechten Stengel, sitzende, doppelt fiederteilige Blätter, die einzelnen Blattzipfel linealfadenförmig. Der Hüllkelch aus 20 bis 30 grünen, in 3 Reihen dachziegelartig geordneten Hüllblättern, der Blütenboden halbkugelig-kegelförmig, hohl, ohne Spreublättchen, mit 12 bis 18 weißen Zungenblüten und zahlreichen sehr kleinen, gelben, zwitterigen Röhrenblüten. Alle Teile der Pflanze haarlos. Die allein gebräuchlichen gefüllten Blüten der kultivierten Varietät von Anthemis nobilis etwa 2 bis 3 cm groß, mit dachziegelartigem, aus ovalen, gesägten Blättchen gebildetem Hüllkelch und gewölbtem, nicht hohlem, am Scheitel mit Spreublättchen besetztem Blütenboden, sehr zahlreichen weißen, zungenförmigen, weiblichen Strahlenblüten und nur wenigen mittleren, gelben, zwitterigen Röhrenblüten. Beide Blüten dienen wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel als Nervenheilmittel, blähungtreibendes und schweißtreibendes Mittel, zu Bädern, Kataplasmen, Augenwässern, Mundwässern, als schwaches, aber wirksames Antiseptikum. — Von Achillea millefolium L., der Schafgarbe, dient das Kraut nur als Volksmittel. Die Pflanze, durch fast ganz Europa auf Feldern und Wiesen, an Wegen und Rainen gemein, hier und da in Kultur, hat aufrechten, einfachen oder oben ästigen, mehr oder weniger zottig behaarten Stengel, wechselständige, länglich- oder lineallanzettliche Blätter, die unteren gestielt mit am Grunde verbreitertem Blattstiel, die oberen sitzend, halb stengelumfassend, alle doppelt bis dreifach fiederschnittig, mit sehr kurzen,

lanzettlichen oder fädigen, mehr oder weniger zottig behaarten Zipfeln. Die Blütenkörbchen in zusammengesetzten, gipfelständigen, gedrängten oder lockeren Doldentrauben. Die Blättchen des Hüllkelches länglich-eiförmig, häutig gerandet, die Strahlenblüten weiblich, weiß oder rosarot, die Scheibenblüten zwitterig, gelb. Achillea millefolium variiert sehr nach dem Standort in der Zerteilung der Blätter, der Behaarung, der Größe und Dichte der Doldentrauben, in der Farbe der Blüten usw. Enthält ätherisches Oel, einen stickstoffhaltigen Bitterstoff Achillein usw., wird bei Bleichsucht, Katarrh, hauptsächlich aber als Blutreinigungsmittel verwendet.

5g) Harzhaltige Pflanzen. Harze bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und sind den Terpenen nahestehende Verbindungen, wahrscheinlich an der Luft gebildete Oxydationsprodukte derselben.

α) Weichharze (Balsame), in Alkohol und Aether lösliche Gemenge von ätherischen Oelen und Harzen in geringerer, aromatischen Säuren, Alkoholen und Estern in größerer Menge.

Leguminosen — Caesalpiniaceen. Von Copaifera (Copaiba) officinalis (Jacquin) L., C. guyanensis (Desfontaines) O. Kuntze, C. coriacea (Martius) O. Kuntze, C. confertiflora (Benth.) O. Kuntze, C. Langsdorffii (Desf.) O. Kuntze, stattlichen, bis 30 m und darüber hohen Bäumen mit zerstreut stehenden, paarig gefiederten, lederigen, durchscheinend punktierten Blättern und kleinen, zwitterigen, meist weißen Blüten in end- oder achselständigen, einfachen oder rispigen Aehren, heimisch im nordöstlichen Südamerika, Nordostbrasilien usw., wird durch Anzapfen der Copaivabalsam, Balsamum Copaivae gewonnen, ein in Sekreträumen des Stammes sich bildender Balsam. Von den verschiedenen Handelssorten sind nur der dickflüssige Maracaibo- (Venezuela-)Balsam und der dünnflüssige Para- (Maranham-)Balsam bei uns pharmazeutisch zulässig. Der Balsam enthält 40 bis 65 % ätherisches Oel und bis 40 % Harzsäuren usw., wird als harntreibendes- und auswurfbeförderndes Mittel bei Nieren- und Harnsteinen, bei Tripper, chronischem Lungenkatarrh verordnet.

Leguminosen — Papilionaceen. Myroxylon balsamum (L.) Harms var. Pereirae (Royle) Baillon (= Toluifera Pereirae (Klotzsch) Baillon) ist die Stammpflanze des Perubalsams, Balsamum Peruvianum. Ein bis 20, selten 30 m hoher immergrüner Baum mit verhältnismäßig kurzem Stamm, abwechselnden, gestielten, unpaariggefiederten, durchscheinend punktierten Blättern und zahlreichen zwitterigen Blüten in langgestielten, lockeren Trauben, heimisch in Bergwäldern eines Costa del Balsamo benannten schmalen Küstenstriches der Republik San Salvador, des einzigen für den Handel in Betracht kommenden Produktionslandes. Der nach teilweisem Entblößen des lebenden Stammes von der Rinde und Schwelen der entrindeten Stellen austretende Balsam wird in Lappen aufgefangen, ausgekocht, ausgepreßt und kommt als eine dunkelbraune, klare, in dünner Schicht rubinrote, dicke Flüssigkeit in den Handel. Als wichtigster Bestandteil zu 62 bis 64 % das Perubalsamöl (Cinnamein). Innerlich als auswurfbeförderndes und harntreibendes Mittel, gegen Tuberkulose, äußerlich als Mittel gegen Räude und Ausschlag, als Antiseptikum bei Wunden, als Haarwuchsmittel, Geruchskorrigens usw.

β) Gummiharze. Weiche oder halbflüssige, in Wasser und Alkohol teilweise lösliche amorphe Gemenge von Gummi, Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen; in Wasser löst sich das Gummi, in Alkohol das Harz.

Euphorbiaceen. Von den Wolfsmilcharten findet bei uns nur der Saft von Euphorbia resinifera Berg, einer blattlosen, bis 2 m hohen, mit vierkantigen Zweigen versehenen, fleischig-kaktusartigen Pflanze Marokkos (an den Abhängen des Atlas besonders südöstlich der Stadt Marokko), als Euphorbium, Resina Euphorbii medizinische Verwendung. Das Harz tritt infolge von Einschnitten in den Stamm und die Zweige aus den zahlreichen ungegliederten Milchschläuchen aus, erhärtet an der Pflanze, wird abgenommen und vor der Verwendung soweit als möglich von den anhaftenden Pflanzenteilen gereinigt. Früher innerlich als starkes Abführmittel, jetzt nur noch äußerlich zu scharfen Einreibungen, als Zusatz zu blasenziehenden Salben und Pflastern. Der Harzgehalt des Euphorbiums etwa 60 %. Beim Volke sind fernerhin gebräuchlich: Euphorbia pilulifera L. (= E. capitata Lam., E. hirta L.), eine einjährige, bis 60 cm hohe Pflanze, heimisch und verbreitet in Queensland, Nordamerika (Texas bis Neumexiko), in den tropischen Teilen von Mittel- und Südamerika, West- und Ostindien, West- und Ostafrika usw., und Euphorbia peplis L. (= Tithymalus peplis Gärtn.), eine einjährige, bis 30 cm hohe Pflanze, heimisch in den Mittelmeerländern, durch fast ganz Europa, Nordafrika und Nordasien verbreitet, nach Nordamerika verschleppt. Diese finden als Herba Euphorbiae piluliferae, Pillenwolfsmilchkraut bezw. Herba Euphorbiae peplis, Gartenwolfsmilchkraut beim Volke als Abführmittel, harntreibendes und auswurfbeförderndes Mittel, anregendes Mittel, bei Tripper, Husten, Bronchitis, Wassersucht, besonders bei Asthma Verwendung. Als wirksame Stoffe gelten ein Alkaloid und ein Glukosid. E. pilulifera besitzt schlanken, aufrechten oder ansteigenden, einfachen oder etwas ästigen, im oberen Teile grobhaarigen, außen glänzend roten bis rotbräunlichen Stengel. Die Blätter gegenständig, länglich eiförmig oder schief lanzettlich, stumpf-spitzig, kurz gestielt, sehr fein gesägt, oberseits glänzend dunkelgrün, unterseits hellgrün, beiderseits behaart. Die zahlreichen kleinen Blütenstände in dichten achselständigen oder endständigen, sitzenden oder kurzgestielten, kugeligen Trugdolden. Bei E. peplis der Stengel rund und vom Grunde aus verzweigt, die Blätter abwechselnd oder zerstreut, gestielt, umgekehrt eiförmig, ganzrandig, kahl, abgestutzt, nehmen von unten nach oben an Größe zu. Die Blüten in dreistrahligen, wiederholt drei- bis sechsmal gegabelten Dolden. In den Vereinigten Staaten

Nordamerikas wird das Kraut von Euphorbia nutans Lag., E. corollata L. und E. hypericifolia A. Gray zu Heilzwecken benutzt. Als Giftpflanzen ohne medizinische Bedeutung sind zu nennen: Die Zypressenwolfsmilch, Euphorbia cyparissias L., häufig an Wegen und Waldrändern, auf Weiden, trockenen Triften usw. Der Stengel aufrecht, ästig, dicht beblättert; die Blätter spiralig angeordnet, schmal lineal, die oberen fast borstenförmig, ganzrandig, kahl, meist bläulichgrün. Die Dolde vielstrahlig, die Strahlen wiederholt gabelig, die Deckblätter dreieckig-eiförmig, bei der Fruchtreife oft rot werdend. — Euphorbia helioscopia L., die sonnenwendige Wolfsmilch, einjährig, auf Garten- und Ackerboden in ganz Deutschland. Der Stengel rund, kahl, meist einfach, die Blätter zerstreut, umgekehrt-eiförmig oder keilförmig, gestielt, vorn gesägt, nach unten zu ganzrandig. Fünfstrahlige, zwei- bis dreigabelige Dolden. Euphorbia esula L., die gemeine Wolfsmilch, E. lathyris, die kreuzblättrige Wolfsmilch u. a.

Guttiferen. Garcinia Hanburyi Hooker fil., heimisch an der Ostküste des Golfes von Siam, liefert, wenn auch vielleicht nicht ausschließlich, doch zum größten Teil das Gummigutt, Gummiresina Gutti des Handels. Ein bis 15 m hoher Baum mit gegenständigen, kurzgestielten, elliptischen, kurz zugespitzten, ganzrandigen, kahlen, lederartigen, oberseits glänzend dunkelgrünen Blättern und eingeschlechtigen, zweihäusigen Blüten. Das Gummiharz findet sich in Form sehr feiner Körnchen in der schleimreichen, stark quellenden resinogenen Schicht der langen und großen schizogenen Sekretbehälter, welche besonders in der Rinde, doch auch im Marke, den Blättern und den Früchten vorkommen. Man gewinnt es durch Einschneiden der Stämme und fängt den heraustretenden schleimigen gelben Saft in kleine Bambusröhren auf. Nach etwa einem Monat ist der Saft erstarrt. Gehalt an Harz (α-, β-, γ-Garcinolsäure) bis 86%, durchschnittlich 77%, an Gummi je nachdem bis 27%. Ein starkes Abführmittel, harntreibendes Mittel, bei Wassersucht usw.

Umbelliferen. Ferula assa foetida L., F. narthex Boissier, F. foetida (Bunge) Regel und andere liefern den Asant, Stinkasant, Asa foetida. Bis 2,5 m hohe kräftige Stauden, heimisch in Persien, Afghanistan, dem oberen Indusgebiet, kultiviert bei Hérat usw. Der bei der geringsten Verletzung der Wurzel austretende Milchsaft wird gesammelt, eingetrocknet und kommt in 2 Sorten (als Hing-Asa und Hingra-Asa) zu uns in den Handel. Verwendung innerlich als beruhigendes Mittel bei Krampfkolik, als Wurmmittel, als Vorbeugungsmittel gegen habituellen Abortus, bei Hysterie, Nervosität, als Riechmittel usw., reichlicher in der Veterinärmedizin. Der Harzgehalt der Droge etwa bis 70%, der Gehalt an Gummi bis 50%, durchschnittlich ca. 25%, an ätherischem Oel 3 bis 9%, meist 6%.

γ) Hartharze, amorphe, in der Kälte meist harte und spröde, beim Erwärmen weiche und oft klebrige Stoffe, völlig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, meist auch in Aether, fetten und ätherischen Oelen, enthalten kein oder nur wenig ätherisches Oel.

Zygophyllaceen. Guajacum officinale L. und G. sanctum L., erstere ein im tropischen Amerika, besonders auf den kleinen und großen Antillen wachsender, bis 12 m hoher Baum mit gegenständigen, kurz gestielten oder fast sitzenden, paarig gefiederten, immergrünen Blättern und hellblauen, ansehnlichen Blüten in sechs- bis zehnblütigen Dolden, letztere auf den Bahamas-Inseln und in Florida heimisch. Von beiden Arten stammt das offizinelle Guajakholz, Pockholz, Lignum Guajaci, im Großhandel in 10 bis 30 cm dicken, oft mehrere Zentner schweren, von der Rinde befreiten Stamm- und Zweigstücken, im Kleinhandel nur geraspelt und geschnitten. Beim Volke als Blutreinigungsmittel, gegen Hautkrankheiten, Rheumatismus. Im Holze etwa 15% Harz, daneben Saponin und Saponinsäure, Guttin usw.; nach neueren Angaben ist dem Saponin die arzneiliche Wirkung zuzuschreiben.

Styracaceen. Als Stammpflanze für das bei uns allein gebräuchliche Siam-Benzoëharz wird Styrax Benzoin Dryander, ein mittelhoher Baum Siams angenommen, dieselbe Pflanze, welche auf Sumatra die Sumatrabenzoë liefert. Auch dieses Harz fließt aus dem Baum freiwillig oder infolge von tiefen Einschnitten, das Produkt ist ein pathologisches, der Baum besitzt weder Sekretbehälter noch irgendein Sekret. Die Droge dient innerlich als auswurfbeförderndes Mittel bei chronischen Katarrhen, äußerlich zu Räucherungen, bei Wunden, Verbrennungen, Sommersprossen, zu Zahnmitteln usw., findet besonders in der Kosmetik Verwendung. Enthält 70 bis 80% Harz (38% Benzoësäure, 57% Resinoltannol, 5% Benzoëresinol).

5h) Pflanzen mit fetten Oelen. Lycopodiaceen. Lycopodium clavatum L., eine in den meisten Ländern mit gemäßigtem oder kälterem Klima verbreitete ausdauernde Pflanze, in höheren Breiten in den Wäldern des Tieflandes, in niederen Breiten im Gebirge. Der Stengel bis über 1 m lang, kriechend und am Boden wurzelnd, wiederholt gabelig verzweigt durch aufstrebende und aufrechte Aeste, dicht besetzt mit sitzenden, linien-lanzettlichen, hell- oder gelblichgrünen, in eine lange weiße haarförmige Spitze auslaufenden, steifen, ganzrandigen oder gesägten Blättern. Letztere an den kriechenden Aesten nach oben gerichtet, an den aufrechten Zweigen allseitswendig und etwas aufwärts gekrümmt, in Wirteln oder spiralig in mehreren Zeilen sehr dicht angeordnet. Die blättertragenden Aeste enden in einzelne, meist aber in zwei- bis vier walzigrunde, grünlichgelbe Fruchtähren. Die Sporophylle eiförmig, kurz in eine farblose Borste zugespitzt, am Grunde abgerundet, fast herzförmig, sehr kurz gestielt, am Rande ausgefressen gezähnelt; die Sporangien schmaler als die Sporophylle, nierenförmig, gedunsen, zweiklappig aufspringend, je eines am Grunde der Sporophylle. Die zahlreichen Sporen — Bärlappsamen, Lycopodium — enthalten etwa 50% fettes Oel, sie dienen als harntreibendes Mittel bei Blasenleiden, äußerlich als austrocknendes Streupulver bei Wunden. Das Kraut — Bärlappkraut, Herba Lycopodii clavati —

enthält Zucker, Bitterstoffe, Fett, Harz, organische Säuren, den alkaloidischen Körper Lycopodin usw., wird beim Volke als menstruationsbeförderndes Mittel, als harntreibendes Mittel und Abführmittel verwendet. Andere Lycopodiumarten, z. B. L. annotinum, L. complanatum, L. alpinum dienen in einigen Gegenden Europas gleichen Zwecken.

Euphorbiaceen. Croton Tiglium L. (= Tiglium officinale Kl.), ein in Ostindien heimischer, hier, auf Java, den Philippinen und in China kultivierter, bis 6 m hoher Baum oder Strauch und Ricinus communis Müll. Argov. mit seinen Varietäten, in Kultur bis 5 und mehr Meter hoch, heimisch in Ostindien und Afrika, kultiviert der Oelgewinnung wegen in allen wärmeren Zonen (Italien, Frankreich, England, Nordamerika, Ost- und Westindien usw.), enthalten in ihren reifen Samen zu 40 bis 50% fettes Oel von abführenden Eigenschaften. Das Krotonöl, Oleum Crotonis wird bei gelinder Wärme ausgepreßt, nicht mit Lösungsmitteln ausgezogen; Rizinusöl, Oleum Ricini, wird durch zweimaliges Pressen ohne Anwendung von Wärme gewonnen; eine dritte, warme Pressung liefert ein minderwertiges, als Brennöl benutztes Oel. Im Krotonöl freie Krotonolsäure oder Krotonol bezw. das krotonolsaure Triglycerid, ferner Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Olein-, Laurin-, Isovalerian-, Myristicinsäure und einiger anderer organischer Säuren. Rizinusöl enthält das Triricinolein, das Triglycerid der abführend wirkenden Rizinolsäure, ferner Glyceride der Dioxystearinsäure usw. In den Samen beider Pflanzen ein giftiges Toxin (Crotin bezw. Ricin, kolloidale, sehr hoch molekulare Stoffe, deren chemischer Bau noch nicht erforscht ist), das nicht in das Oel übergeht, aber in den Preßkuchen nachzuweisen ist. In den Rizinussamen außerdem das Alkaloid Ricinin ($C_8H_8N_2O$).

Linaceen. Ueber den Leinsamen, die Samen von Linum usitatissimum L. s. unter „IV. Schleimführende Pflanzen".

5i) Gerbstoffpflanzen. Gerbstoffe (Gerbsäuren) sind aus Pflanzen extrahierte, in Wasser lösliche Stoffe von zusammenziehendem Geschmack, welche durch Eisensalze blauschwarz oder grünschwarz gefällt werden, Eiweiß- und Leimlösung fällen und tierische Haut in Leder verwandeln.

Juglandaceen. Beim Volke, weniger in der Medizin werden die Blätter des bekannten Walnußbaumes, Juglans regia L. — Folia Juglandis — ihres Gerbstoffgehaltes wegen als innerliches und äußerliches zusammenziehendes Mittel, als Blutreinigungsmittel, als Mittel gegen Skrofulose und Eingeweidewürmer benutzt. Der Walnußbaum stammt aus dem Orient, ist in Kleinasien, Persien, Indien und Japan heimisch und wird in ganz Europa seiner Früchte wegen kultiviert. Die Blätter wechselständig, unpaarig gefiedert mit 2 bis 6 Paaren fast sitzender Blättchen an langer rinniger Blattspindel. Das große Endblättchen langgestielt, die seitlichen Blätter kleiner, alle länglich-eiförmig, zugespitzt, ganzrandig, oft etwas ausgeschweift, mit meist 12 gleichmäßig starken primären Seitennerven. Die zahlreichen männlichen Blüten in langen, grünen, herabhängenden, später abfallenden, dicken Kätzchen in vorjährigen Achselknospen; die weiblichen Blüten in geringerer Zahl (1 bis 4) am Gipfel der jungen Sprosse, die 2 Fruchtblätter enden in großen, federigen, auseinanderspreizenden Narben. Der Fruchtknoten unterständig; die Steinfrucht mit grüner, später braunschwarzer, abfallender Hülle.

Fagaceen. Von Quercus robur L., der Eiche bezw. deren beiden Formen Qu. pedunculata Erhart, Stieleiche, Sommereiche und Qu. sessiliflora Smith, Traubeneiche, Steineiche, Wintereiche, in Europa ziemlich allgemein verbreiteten, bis 40 m hohen Bäumen mit weit ausgebreiteter Krone, ist die getrocknete glatte und silbergraue Rinde junger, 12 bis 20 Jahre alter Bäume oder von Stockausschlägen, die sogenannte Spiegelrinde oder Glanzrinde offizinell. Sie enthält 16 bis 20% Eisengerbsäure und dient als zusammenziehendes und blutstillendes Mittel, als Gegenmittel bei Alkaloid- und Metallvergiftungen, zu Mund- und Gurgelwässer, Bäder usw. Quercus pedunculata hat wechselständige, sehr kurz gestielte, ovale bis verkehrt-eiförmige, mehrfach tief und stumpf ausgebuchtete, am Grunde geöhrte, ober- und unterseits meist kahle Blätter. Die männlichen Infloreszenzen herabhängend, die weiblichen Infloreszenzen an der Spitze der diesjährigen Sprosse blattachselständig, aufrecht und wenigblütig, die Blüten einzeln. Die Früchte auf langen Stielen, von dem schuppig-holzigen Becher eingehüllt. Bei Qu. sessiliflora die Blätter länger gestielt, verkehrt-eiförmig, buchtig, auf der Unterseite im Frühjahre weichhaarig, später mit kurzen Härchen. Die Früchte nur kurzgestielt, zu 2 bis 5 zusammen.

Leguminosen — Mimosoideen. Acacia catechu (L. fil.) Willdenow (= Mimosa sundra Roxb.) und Acacia suma Kurz (= Mimosa suma Roxb.), hohe Bäume Vorderindiens und des tropischen Afrikas mit zerstreuten, doppelt gefiederten Blättern mit 8 bis 30 und mehr Fiederpaaren und 40 bis 50 Paaren kleiner, weich behaarter Fiederblättchen, die Blüten in kurzgestielten, walzenförmigen, gelben, ziemlich schlaffen Aehren, liefern durch Auskochen des dunkelroten, zerhackten Kernholzes das zurzeit allein offizinelle Pegu-Katechu, Katechu. Früher war auch das in Ostindien aus den Blättern und jungen Trieben der Rubiacee Uncaria Gambir (Hunt.) Roxb. (= Ouroupāria Gambir Baill.), einem kletternden Strauch Hinterindiens und der Sundainseln, gewonnene sogenannte Gambir-Katechu, Gambir, medizinisch gebräuchlich. Der beste Pegu- oder Bombay Catechu kommt in unregelmäßigen, etwa 8 cm breiten und etwa 20 mm dicken Kuchen oder auch größeren Blöcken in den Handel. Enthält Katechin und Katechingerbsäure; der Gerbsäuregehalt beläuft sich je nach der Qualität auf 15 bis 54%. Die Verwendung zu medizinischen Zwecken ist zurzeit nur vereinzelt, innerlich als zusammenziehendes und blutstillendes Mittel, äußerlich zu Zahntinkturen, Zahnpulvern, Gurgelwässern.

Leguminosen. Caesalpiniodeen. Krameria triandra Ruiz et Pavon, ein in Peru und dem angrenzenden Brasilien und Bolivien auf sandigen Abhängen der Kordilleren in 1000

bis 2500 m Höhe wachsender kleiner Halbstrauch mit verhältnismäßig großer Wurzel, sparrig sich ausbreitendem, holzigem Stengel, zerstreuten, ungestielten, kleinen, länglichen bis verkehrt-eiförmigen, spitzen, ganzrandigen, unterseits seidenhaarigen Blättern. Die Blüten einzeln an der Spitze der Zweige, gestielt. Der Kelch vierblättrig, außen seidenhaarig, weißlich, innen hochrot, gewimpert; die Krone vierblättrig, dunkelrot; 3 Staubgefäße. Die von wildwachsenden Pflanzen gegrabenen, bis 60 cm langen, meist bis 1,5 cm dicken, holzigen Wurzeläste, nicht auch die Hauptwurzel und die dieser etwa noch anhaftenden Reste der oberirdischen Achse, sind als Ratanhiawurzel, Radix Ratanhiae offizinell. In der Wurzel bis 40% Gerbsäure. Anwendung als innerliches zusammenziehendes Mittel bei Durchfall, äußerlich zu Mund- und Gurgelwässern, zu Zahnpulvern.

5k) Pflanzen mit organischen Säuren. Leguminosen. Caesalpinioideen. Tamarindus indica L. Ein in Ost- und Westindien, Zentralamerika, Brasilien, auf den Sundainseln, in Australien, Aegypten und anderen Tropenländern kultivierter starker, bis 25 m hoher immergrüner Baum mit abwechselnden, paarig gefiederten Blättern aus 12 bis 20 Paaren linealisch-länglicher, abgerundeter, gestutzter bis ausgerandeter, ganzrandiger, fast sitzender Blättchen. Die Blüten zu 7 bis 12 in einfachen endständigen Trauben, die Vorblätter rosenrot, der Kelch vierblättrig, gelblichweiß, von den 5 Kronblättern nur die 3 hinteren völlig entwickelt, rot geadert, anfangs weiß, später gelb. Die Frucht — Tamarinde, Fructus Tamarindi — eine bis 20 cm lange, bis 3 cm breite matte, bräunliche, gestielte, etwas zusammengedrückte, quergefächerte, nichtaufspringende Hülse mit 3 bis 12 unregelmäßigen, glänzend braunen, gerundet-eckigen, einzeln in den Fächern liegenden Samen. Ein ausgewachsener Baum liefert 350 selbst 500 Pfund Früchte. In Deutschland sind nur die ostindischen Tamarinden, Kalkutta-Tamarinden im Handel. In den Früchten bis 16% Säuren, aus $^{9}/_{10}$ Weinsäure (teilweise als saures Kaliumsalz), daneben Apfelsäure, etwas Milchsäure und Spuren von flüchtigen Säuren. Das in den Früchten enthaltene Mus — Tamarindenmus, Pulpa Tamarindorum — dient wegen des Gehaltes an Weinstein als leichtes Abführmittel.

Valerianaceen. Valeriana officinalis L., eine in mehreren Varietäten in ganz Europa, Kleinasien und dem südlichen asiatischen Rußland heimische, an feuchten wie trockenen, steinigen und gebirgigen Orten, auf Wiesen, an Bächen usw. häufige, wildwachsende ausdauernde Pflanze, in Deutschland, Frankreich, Holland, Belgien, England verschiedentlich in Kultur. Der Wurzelstock aufrecht, verkehrt-eiförmig, am unteren Ende abgestorben, seitlich zuweilen mit längeren Ausläufern, oicht mit zahlreichen, bis 20 cm langen Nebenwurzeln besetzt. Der Stengel einzeln, bis 1 m hoch, hohl, gefurcht, am Grunde meist behaart; die Blätter sämtlich unpaarig gefiedert, die unteren sehr lang gestielt, die stengelständigen kurzgestielt, aus 7 bis 10 Blättchenpaaren. Die Blättchen fast linealisch, eingeschnitten gesägt, kahl. Die Blüten weiß oder rötlich, in zusammengesetzter, endständiger Trugdolde. Die Kelchröhre mit dem Fruchtknoten verwachsen, die Blumenkrone röhrig-trichterförmig mit fünfspaltigem Saum. 3 Staubgefäße (können auch fehlen). Nur die aus Kulturen stammenden oder an trockenen, bergigen, nicht sumpfigen und ebenen Orten gesammelten getrockneten Wurzelstöcke mit den Wurzeln — Baldrianwurzel, Rhizoma Valerianae — sind wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel und Baldriansäure usw. als krampfstillendes Mittel bei Krampfkolik und Hysterie, als Excitans bei Kollaps, als Nervenheilmittel, Wurmmittel, Magenmittel im Gebrauch.

Literatur. ***O. C. Berg und C. F. Schmidt,*** *Atlas der offizinellen Pflanzen, II. Aufl. von* ***A. Meyer und K. Schumann.*** *Leipzig 1893.* — ***G. Dragendorff,*** *Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten. Stuttgart 1898.* — ***P. Esser,*** *Die Giftpflanzen Deutschlands. Braunschweig 1910.* — ***E. Gilg,*** *Lehrbuch der Pharmakognosie, II. Aufl., 1910.* — ***G. Karsten und Fr. Oltmanns,*** *Lehrbuch der Pharmakognosie. Jena 1909.* — ***Köhlers*** *Medizinalpflanzen. Gera.* — ***Arthur Meyer,*** *Drogenkunde. Berlin 1891/92.* — ***J. Möller,*** *Lehrbuch der Pharmakognosie, II. Aufl. Wien 1906.* — ***Wilhelm Mitlacher,*** *Toxikologisch oder forensisch wichtige Pflanzen und vegetabilische Drogen. Berlin-Wien 1904.* — ***O. Schmiedeberg,*** *Grundriß der Pharmakologie, VI. Aufl. Leipzig 1909.* — ***A. Tschirch,*** *Handbuch der Pharmakognosie. Leipzig 1909 fg.* — ***C. Wehmer,*** *Die Pflanzenstoffe. Jena 1911.* — ***J. Wiesner,*** *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Bd. Leipzig 1900.* — ***E. Winterstein und G. Trier,*** *Die Alkaloide. Berlin 1910.* — ***H. Zörnig,*** *Arzneidrogen, Bd. I und II. Leipzig 1909/13 (hier ausführliche Literaturangaben).*

H. Zörnig.

Anhang.

Pfeilgifte und Pfeilgiftpflanzen.

1. Begriffsbestimmung. 2. Geschichtliches. 3. Pfeilgifttypen und deren geographische Verbreitung. 4. Darstellung der Pfeilgifte. 5. Rohstoffe der Pfeilgifttechnik (Pfeilgiftpflanzen). 6. Chemie und Wirkung der Pfeilgifte.

1. Begriffsbestimmung. Als Pfeilgifte bezeichnet man vegetabilische Giftgemische, mit welchen seit unvordenklichen Zeiten die Primitivvölker ihre Waffen, vorzugsweise die Pfeil- und Lanzenspitzen bestreichen, die, in den Organismus eingeführt, rasch tödlich wirken. Sie stellen für gewöhnlich dunkelbraune bis schwarze, bröckelige bis pulverige, extraktartige oder teerige Massen dar, welche meist einen bitteren Geschmack und leichte Löslichkeit besitzen. Unter dem Mikroskope findet man außer Zellfragmenten, braune, strukturlose, opake Schollen, welche wohl den größten Anteil an der Zusammen-

setzung bilden, Kriställchen, Fetttröpfchen, Harzkügelchen u. dgl.

2. Geschichtliches. Der Gebrauch der Pfeilgifte und Giftpfeile ist uralt, denn schon Homer, Herodot, Dioskorides, Strabo, Plinius u. a. war deren Anwendung bekannt. In Europa finden Giftpfeile bis ins Mittelalter bei der Jagd häufige Verwendung. Die ersten authentischen Nachrichten über Pfeilgifte verdanken wir G. E. Rumphius, dem indischen Plinius (1627 bis 1702), der bereits in seinem Herbarium amboinense über das Ipoh, seine Gewinnung, Verwendung und Verbreitung mitteilt. W. Raleigh berichtet 1595 über den Gebrauch des südamerikanischen Pfeilgiftes Curare, bei dessen Bereitung dann später A. v. Humboldt und Schomburgk Augenzeugen waren. Durch die Forschungsreisenden Livingstone, Emin Pascha, Stanley, Schweinfurth, Wißmann u. a. erhalten wir Kenntnis über die Pfeilgifte in Afrika. Die wissenschaftliche Erforschung dieser tückischen Gifte wurde durch Leschenault, Pelletier und Caventou inauguriert. So haben die letzten Jahre eine Anzahl wichtiger Ergebnisse gebracht und sich besonders Boorsma, Geiger, Hartwich, Greshoff, Rosenthal, Pabisch mit der Bearbeitung der asiatischen Pfeilgifte beschäftigt, Brieger, Gilg, Fraser, Krause, Lewin, Faust, Paschkis die Pfeilgifte Afrikas eingehend studiert, während Planchon, Schomburgk, Boehm, Rodrigues-Barbosa und de Lacerda das Curare zum Gegenstand ihres Arbeitsgebietes wählten.

3. Pfeilgifttypen und deren geographische Verbreitung. Die Verwendung der Pfeilgifte und der Gebrauch vergifteter Pfeile ist naturgemäß an das Vorhandensein, der zur Herstellung notwendigen Rohmaterialien gebunden. Die gleichen Pfeilgiftdrogen werden oft von ethnographisch verschiedenen Völkerstämmen verarbeitet. Auf Grund der Rohstoffe und mit Berücksichtigung ihrer geographischen Verbreitung können wir mehrere Typen der Pfeilgifte unterscheiden:

1. Asiatische Pfeilgifte: α) der Ipohtypus, β) die Akonitgifte, γ) das philippinische Pfeilgift;

2. Afrikanische Pfeilgifte: α) die Acocantheragifte, β) die Strophantusgifte, γ) der Euphorbiatypus;

3. Die südamerikanischen Curarearten.

Vereinzelt können auch andere Pfeilgiftkompositionen angetroffen werden, die sich von den obigen Grundtypen botanisch, chemisch und physiologisch abweichend verhalten, nur kleine Verbreitungsgebiete aufzuweisen haben.

Wohl die größte Verbreitung unter den asiatischen Pfeilgiften hat das Ipoh (Pohon Upas, Upas Antjar) in seinen verschiedenen Formen, welches aus dem eingekochten Milchsafte, seltener dem Holze und der Rinde von Antiaris toxicaria Lesch. und dem Extrakte der Wurzeln verschiedener Strychnosarten, vorzüglich Strychnos Tieuté Lesch., unter Beigabe anderer pflanzlicher Ingredienzien, dargestellt wird. Außerdem finden bei manchen Stämmen Zusatzdrogen Verwendung, wie zur Bereitung des Ipoh mallaje, Derris elliptica Benth., Tabernaemontana malaccensis Hook., Thevetia neriifolia Juss., zum Ipoh kayu, Dioscorea hirsuta Blume, Amorphophallus- und Homalonemaarten, zum Ipoh aker diverse Strychnosarten (Strychnos maingayi C. B. Cl. Strychnos Wallichiana Benth.), ferner zum Gift der Ôrang Panggahn die Bruzin führende Strychnos lanceolaris Miq. Das Ipoh der Ôrang Mentera und Ôrang Blandas, wie das Sirên der Dajaks auf Borneo führen neben Antiaris immer Derris elliptica Benth.; gelegentlich zählen auch Pangium edule Reinw., Excoecaria Agalloche L., Lansium domesticum Jac., Alocasia denudata Engl. unter die Ingredienzien. Erwähnt sei, daß die Giftköche in Ermangelung von sogenannten Hauptdrogen, welche durch die übermäßige Giftproduktion im Verschwinden begriffen sind, zu Ersatzdrogen schreiten, wie z. B. bei den Eingeborenen des indo-malaiischen Archipels, die diverse Menispermaceen (Cocculus flavescens D. C., Cocculus laurifolius D. C., Cocculus umbellatus D. C., Coscinium fenestratum Colebr. und Tinospora crispa Miers.) beigeben, wodurch ihre Erzeugnisse Curare-artige Wirkung erhalten.

In den unabhängigen Staaten am Südabhange des Himalaya, in Assam, in Nepal und im Quellgebiete des Brahmaputras, sowie in den südöstlichen Provinzen Chinas und Nordbirmas finden die Akonitgifte (Mischnigift, Pfeilgifte der Pâdan, der Muong und der Moïs) Verwendung, deren Stammdrogen Aconitum ferox Wall., Aconitum luredum Wall., Aconitum palmatum sind. Das Gift der Ainos auf Yesso wird aus Aconitum japonicum Thbg. erzeugt. Auf den Philippinen sind die Gifte der Negritos, der Negritos-Mischlinge von Iriga und der Ygorotten in Gebrauch, welche dieselben aus Extrakten der Rinde von Lophopetalum toxicum Loh., Lunasia amara L. und den Samen von Strophantus Cuminghii C. D. gewinnen.

Die afrikanischen Pfeilgifte sind vorwiegend an die Pflanzenfamilien der Apocynaeen (Acocanthera und Strophantus) und Euphorbiaceen, vereinzelt auch an Papilio-

naceen und Amaryllideen gebunden. Große Verbreitung haben im östlichen Afrika Acocanthera Schimperi D. C., A. Ouabajo Cath., A. abyssinica K. Schuhm. für die Herstellung des Wabajo der Somaliländer (Somaligift), der Gifte der Wataita und Wakamba, zwischen Kenia und Kilimandscharo, der Waschamba in Usambara, der Wapare, Wandorobo und Wakiûga nördlich vom Nyassa und dem Shashigifte am Viktoria Nyanzasee. Als Hauptdrogen zur Gewinnung der westafrikanischen Pfeilgifte Inée kommt Strophantus hispidus D. C. und Str. gratus Wall. et Hook. in Betracht. (Strophantusgifte von Gabun, Gifte der Abongo im Stromgebiete des Ogowe, wie im Hinterlande von Kamerun und Togo.) Bei den Giften der Hottentotten, der Buschmänner und der Kalaharileute in Südafrika finden die Euphorbiaceen (Euphorbia Candelabrum, E. venenifica, E. arborescens) sowie die Amaryllideae, Haemanthus toxicarius Verwendung, nebenbei spielen als Zutaten der Inhalt der Giftzähne von Echidna arietans und Cobra capella, der Eingeweidesaft der Diamphidia simplex (Chrysomelidae), Spinnen usw. eine große Rolle. Die Pfeilgifte der Bergdamara und Ovambo in Südwestafrika sind aus der Apocynaceae, Adenium Boehmianum Schinz bereitet. Als Curare (Uirare, Wourali, Voorali) werden die heute noch von zahlreichen Indianerstämmen Südamerikas, besonders im Flußgebiete des Orinoko und Amazonas gebräuchlichen Pfeilgifte bezeichnet, zu deren Fabrikation in erster Linie Strychnos-Arten als Basis, seltener Anomospermum grandifolium Eichl. und als Zutaten Piperaceen, Aroideen, Menispermaceen u. dgl. dienen, und, in Flaschenkürbissen, Bambusrohren oder irdenen Töpfchen verpackt, als Kalebassen-, Tubo- und Topfcurare in den Handel gehen.

Nach der Verbreitung der verwendeten Strychnos-Arten lassen sich nach Planchon 4 Curaredistrikte unterscheiden:

1. Curare der Ticunas, Pebos, Yaguas und Oregonen in der Gegend des oberen Amazonas, die Flüsse Solimoens, Javiri, Iça und Yapura umfassend (Strychnos Castelnaeana Wedd.);

2. Curare der Maquiritaras und Piaroas in der Gegend des oberen Orinoko bis zum Rio negro (Strychnos Gubleri Planch.);

3. Curare der Makusis, Orecumanos und Wapisianos in Englisch-Guyana. Strychnos toxifera Schomb., Strychnos Schomburgkii Kl. und Strychnos cogens Benth.);

4. Curare der Trios und Roucouyenen im oberen Französisch-Guyana (Ober-Paru). (Strychnos Crevauxii Planch.)

4. **Darstellung der Pfeilgifte.** Die Pfeilgifte sind Eigenheit und Geheimnis eines jeden Volksstammes. Ihre Darstellung ist, wie die Bereitung der Arzneien in früheren Zeiten in tiefes Dunkel gehüllt und meist von einem mystischen Nimbus umgeben. Den Priestern, den Häuptlingen oder Stammältesten oblag in den meisten Fällen die streng geheim gehaltene Erzeugung, welche an abgelegenen Orten, zu bestimmten Zeiten und unter eigenartigen Zeremonien vorgenommen wurde. Die Pfeilgifte werden hergestellt durch Auspressen meist Milchsaft führender Pflanzen, durch Zerkleinern und Klopfen der Borke, der Rinde und des Holzes, sowie Auslaugen und Einkochen derselben auf offenem Feuer. Manchmal mengt man auch tierische Stoffe bei, wie in Fäulnis befindliches Blut, den Inhalt der Drüsen der Giftschlangen, das Hautdrüsensekret von Phyllobatesarten, den Saft verschiedener Insekten u. a. m. Mit dieser erhaltenen dickflüssigen Masse werden die Pfeilspitzen bestrichen, deren toxische Wirkung dieselben oft Jahre hindurch bewahren können. Einzelne Stämme treiben mit dem gewonnenen Pfeilgift einen schwungvollen Handel.

5. **Rohstoffe der Pfeilgifttechnik (Pfeilgiftpflanzen).** Die Rohstoffe für die Darstellung der Pfeilgifte werden größtenteils dem Pflanzenreiche entnommen, nur wenige sind tierischen Ursprungs.

Im nachfolgenden sollen jene Pflanzen in übersichtlicher Weise angeführt werden, welche in der Pfeilgifttechnik verwendet werden und deren toxische Wirkung auf Grund chemischer und physiologischer Studien bewiesen ist.

Gymnospermae.

Gnetaceae: Gnetum scandens Roxb. Rinde, Ipoh der Ôrang Panggahn in Perak.

Angiospermae: Monocotyledoneae.

Araceae: Amorphophallus sativus Blume, A. Prainii Hook., Saft der Wurzelknollen, Ipoh. Dieffenbachia Seguine Schott. Rhizome zum Ipoh (malaiische Halbinsel), Curare der Tecunas. Homalonema rubra Hassk. Wurzel, Ipoh der Makassaren. Alocasia singaporensis Lindl., Saft, Ipoh der Ôrang Mentera. Epipremum giganteum Schott., Früchte. Ipoh Ôrang Sakai. Photos decursiva L., Knollen, Akonitgifte der Lepcha in Sikkim (östl. Himalaya) und Nepal.

Amaryllidaceae: Haemanthus toxicarius. Saft der Zwiebel, Buschmännergift, Gift der Namaquahottentotten.

Dioscoreaceae: Dioscorea daemona Roxb., D. hirsuta Blume, Knollen. Ipoh kayu (Dioscorin!)

Dicotyledoneae: Piperaceae: Piper Chaba Blume, Wurzel, Ipoh mallaye. Piper geniculatum, Wurzel, Curare, Surinamgebiet. Arthantes geniculata Miq. Ottonia Warakabacoura Miq., Wurzelrinde, Curare der Tecunas.

Moraceae-Artocarpoideae-Ôlmediceae: Antiaris toxicaria Lesch., Milchsaft und Rinde. Ipoh Antjar, Ipoh kayu (Antiarin)! Antiaris Benetti Seem., Saft der Stämme und Zweige. Pfeilgift der Fidschiinseln.

Urticaceae: Boehmeria nivea Gaud., Blätter, Ipoh der Ôrang Sakai und Makassaren. Laportea crenulata Gaud., Brennhaare der Blätter. Ipoh der Ôrang Sakai.

Phytolacaceae: Petiveria alliacea L. Curare der Tecuna.

Ranunculaceae: Aconitum ferox Wall., A. luredum Hook., A. palmatum Don., Knollen, Pfeilgift der indischen Bergvölker im östlichen Himalaya, im Flußgebiete des Brahmaputra und Nepal (Mishnigift), Aconitin! Aconitum japonicum Thbg., A. Fischeri Rchb., junge Seitenknollen, Gift der Ainos auf Yesso.

Menispermaceae: Coscinium fenestratum Colebr. Rinde, Ipoh der Ôrang Panggahn. Berberin, Saponin! Cocculus laurifolius D.C., C. umbellatus Steud. C. toxiferus Wedd. Wurzel und Rinde als Zusatzdrogen zum Ipoh. Cocclaurin! Pikrotoxin! Tinospora crispa Miers., Wurzel, Ipoh auf Java, Sirên der Dajaks auf Borneo. Pikrotoxin! Abuta Imene Mart., Rinde, Zusatzdroge zum Curare der Tecuna, der Yuriindianer am Rio Yapura. Anomospermum grandifolium Eichl. Curare der Tecuna.

Leguminosae: Dalbergieae: Derris elliptica Benth., Wurzel zum Ipoh krohi (Perak), Ipoh mallaje, Ipoh tennik im Straits Settlements, Sirên auf Borneo. Derrid! Derris uliginosa Benth., Wurzel, Pfeilgift auf den Neuen Hebriden. Phaseoleae: Physostigma venenosum Balf., Samen. Pfeilgift im Hinterlande von Sierra Leone, Physostigmin! Caesalpinioideae: Erythrophlaeum guineense, Rinde, Pfeilgift der Mombuttuzwerge, im Futareiche und nordwärts bis Gabun. Erythrophlaein!

Linaceae: Roucheria Griffithiana Planch., Früchte, Ipoh putih.

Rutaceae: Lunasia costulata Miq., L. amara Bl., Holz und Rinde zum philippinischen Pfeilgift der Negritos, Negritomischlinge und Ygorroten. Lunakrin, Lunakridin!

Meliaceae: Carapa malaccensis Lam., Wurzel, Ipoh krohi, Ipoh mallaye auf der malaiischen Halbinsel. Lansium domesticum Jack., Blätter und Früchte zum Sirên der Dajaks auf Borneo.

Euphorbiaceae: Excoecaria Agallocha L., Milchsaft, Ipoh der Ôrang Bessua. Euphorbia arborescens, E. Candelabrum, E. cereiformis, E. venenifica, Milchsaft, Pfeilgifte der Wagogo, Hottentotten und Buschmänner.

Anacardiaceae: Melanorhaea Wallichii Hook. fil., Holz, Ipoh, malaiische Halbinsel.

Celastraceae: Lophopetalum pallidum Lans., Rinde, Ipoh der Ôrang Mentera. L. toxicum Loher, Rinde zum philippinischen Pfeilgift der Negritos auf Luzon.

Icacinaceae: Miquelia caudata King, Pfeilgift der Ôrang Sakai.

Flacourtiaceae: Pangium edule Reinw., junge Knospen zum Sirên auf Borneo. — Blausäure!

Umbelliferae: Hydrocotyle asiatica L., Blätter, Ipoh der Ôrang Battak (Sumatra) und Sirên auf Borneo. — Blausäure!

Loganiaceae: Strychnos Tieuté Lesch., Wurzel, Grundlage des Upas Tieuté (Java), Upas Radja (Celebes), Upas Tjettek (Sumatra), Sirên auf Borneo. — Strychnin, Brucin!

Strych. lanceolaris Miq., Rinde und Wurzel, Ipoh der Ôrang Mentera, Ôrang Panggahn, Ôrang Hutan (Malakka). — Brucin (Santesson)! Strych. Maingayi C. B. Clarke, Wurzelrinde zum Ipoh lampong malaiischer Archipel. Strych. Wallichiana Benth., Wurzel zum Ipoh aker auf Borneo. Strych. toxifera Benth., Wurzelrinde, Curare von Guyana (Kalebassencurare). — Curarin! Curin! Strych. Castelnaei Wedd., Wurzel in Britisch-Guyana zum Curare (Topfcurare), Protocurarin, Protocurin (Boehm). Strych. Gubleri Planch., Strych. cogens Benth., Strych. Crevauxii Planch., Strych. triplinervis Mart., Wurzelrinde zum Paracurare (Tubocurare). — Tubocurarin — Tubocurin (Boehm)! Strych. Icaja Baill., Rinde, Blätter und Wurzeln, Pfeilgift der Mombuttuzwerge, tropisches Afrika. — Strychnin!

Apocynaceae: Tabernaemontana malaccensis Hook., T. sphaerocarpa Bl. Wurzelrinde zum Ipoh der Ôrang Mentera, Ipoh mallaje. Thevetia neriifolia Juss., Wurzel. Ipoh mallaje, malaiischen Halbinsel. — Thevetin! Strophantus Kombé Olivier, Samen, Kombégift im tropischen Südostafrika. Stroph. hispidus P. D. C., Samen, Inée oder Onagee, Westafrika, Gabun. Stroph. gratus Wall. et Hook., Samen, Pfeilgifte Sierra Leone, Gabun. — Strophantin! Stroph. Cumingii D. C., Pfeilgift auf Luzon. Adenium Boehmianum Schinz., Holz und Rinde, Echujiagift der Bergdamara — Echujin (Boehm)! Acocanthera Schimperi D. C., A. Defflersii Schweinf., A. Ouabajo Cath., A. venenata Don., Holz und Rinde, von hamitischen Völkerschaften im Somalilande zum Pfeilgifte Wabajo, — Ouabain! A. abyssinica K. Schuhm., Wurzel, Holz und Rinde, Shashigift in Deutsch-Ostafrika und am Viktoria Nyanzasee. — Acocantherin, Abyssinin!

Verbenaceae: Callicarpa cana L., Blätter zum Ipoh am malaiischen Archipel.

Solanaceae: Nicotiana tabacum L., Blätter, Ipoh auf Java, Sirên (Borneo). Nikotin! Solanum Cayapense L., Blätter, Pfeilgift der Cayapasindianer, Ekuador. Capsicum baccatum L., Früchte als Zutaten zum Ipoh (Java), Sirên (Borneo). — Capsaicin!

Rubiaceae: Coptosapelta flavescens Korth., Blätter, Pfeilgift auf dem malaiischen Archipel. Randia dumentorum Lam., Wurzel. Ipoh der Ôrang Mentera.

6. Chemie und Wirkung der Pfeilgifte. Die Pfeilgifte stellen, vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge dar, deren wirksame Bestandteile meist Alkaloide oder Glykoside, wie z. B. Akonitin, Strychnin, Brucin, Antiarin, Curarin u. a.

sind. Auf Grund eingehender Studien ist es Caventou, Pelletier, Mulder, de Vrij, Weffers-Bettink, Greshoff, Kiliani, Hartwich und Geiger gelungen, aus dem Ipoh und seinen Rohstoffen, Strychnin, Bruzin, Antiarin, Ipohin, Derrid, neben harzartigen Substanzen Fluavil und Alban abzuscheiden. Aus den afrikanischen Pfeilgiften wurden durch Arnaud, Lewin, Merck, Faust, Krause, Boehm, Thoms u. a. die Apozineenglykoside, Strophantin, Acocantherin, Ouabaïn, Abyssinin und Echujin dargestellt, die sich physiologisch wie die Digitalisgruppe verhalten. In den asiatischen Akonitgiften wurde Akonitin nachgewiesen. Die wirksamen Prinzipien der verschiedenen Curarearten wurden in letzter Zeit durch Boehm eingehend erforscht und außer dem länger bekannten Curarin, auch noch Protocurarin, Tubocurarin und das Herzgift Curin isoliert. Die rasche Wirkung der Pfeilgifte ist wohl in den meisten Fällen übertrieben, immerhin sind dieselben vom schnellen, lethalen Ausgange begleitet, da es bis heute nicht gelungen ist, sicher wirkende Gegenmittel zu ergründen. Die Pfeilgifte wirken innerlich genommen fast gar nicht, dagegen in die Wunde gebracht, stellen dieselben typische Herz-, Krampf- und Lähmungsgifte dar. Zu den Herzgiften zählen ihrer Wirkung nach die afrikanischen Pfeilgifte und die daraus isolierten Apozyneenglykoside (Strophantin, Ouabaïn, Acocantherin), von den asiatischen Pfeilgiften das Ipoh, soweit bei deren Darstellung die Antiaris-Rohstoffe verwendet wurden und das philippinische Pfeilgift (Herzgift der Negritos). Strychnin führende Pfeilgifte steigern die Reflexerregbarkeit des Zentralnervensystems und töten unter furchtbaren tetanischen Krämpfen durch Respirationsstillstand. Bei Akonitgiften erfolgt der Tod durch Lähmung des Atmungszentrums und Erstickung. Curare und Curarine lähmen die peripheren Endungen der motorischen Nerven in den willkürlichen Muskeln, auch die Vagusendigungen des Herzens; der Tod tritt durch Lähmung der Atemmuskeln ein. Aehnliche Wirkung haben auch einige in Asien aus Cocculusarten erzeugte Pfeilgifte. Vgl. auch den Artikel „Heil- und Giftpflanzen".

Literatur. ***G. E. Rumphius,*** *Herbarium amboinense 1750, II. 565.* — ***Leschenault,*** *Strychnos Tienté et Antiaris toxicaria. Ann. du Mus. nation. d'histoire naturelle, XVI, 459. Paris 1810.* — ***Pelletier und Caventou,*** *Upas Tienté. Ann. Chim. et Phys., XXVI, 44. Paris 1824.* — ***Mulder,*** *Chemische Untersuchungen des javanischen Upasgiftes. Poggendorfs Ann. f. Phys. Chem., II, 14, 1838.* — ***J. B. Henkel,*** *Pfeilgifte aller Völker. Neues Jahrb. f. Pharm., XII, 238.* — ***Rosenthal,*** *Synopsis Plant. diaphoricar. Erlangen 1862.* — ***Th. Fraser,*** *On the Kombé Arrow-Poison of Africa. Journ. of Anatom. and Physiol., VII, 139. 1870.* — ***C. v. Schroff,*** *jun., Beiträge zur Kenntnis des Akonits. Wien 1871.* — ***R. Schomburgk,*** *On the Urari. Adelaide 1879.* — ***H. v. Siebold,*** *Pfeilgifte der Aïnos. Zeitschr. f. Ethnologie, 431. Berlin 1878.* — ***L. Lewin,*** *Die Pfeilgifte. Berlin 1894.* — ***Th. Fraser and J. Tillie,*** *Acocanthera Schimperi. Pharm. Journ. and Transact., 76, 1895.* — ***C. Hartwich,*** *Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche. Berlin 1897.* — ***L. Lewin,*** *Lehrbuch der Toxikologie. Berlin 1897.* — ***G. Dragendorff,*** *Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, 1898.* — ***J. Wiesner,*** *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl. Leipzig 1900.* — ***W. G. Boorsma,*** *Ueber philippinische Pfeilgifte. Bull. de l'institut botan. du Buitenzorg, VI., 1900.* — ***M. Greshoff,*** *Indische Vergiftrapporten. s'Gravenshage 1902.* — ***Derselbe,*** *Schetsen van nuttige Planten. Leiden 1904.* — ***R. Boehm,*** *Das südamerikanische Pfeilgift Curare in chemischer und physiologischer Beziehung. Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, XXII., XXIV. Bd.* — ***P. Geiger,*** *Beiträge zur Kenntnis der Ipoh-Pfeilgifte. Diss. Zürich 1901.* — ***J. Barbosa-Rodrigues,*** *L'uiraêry ou Curare. Brüssel 1903.* — ***Gilg, Thoms und Schedel,*** *Die Strophantusfrage. Berlin 1904.* — ***R. Martin,*** *Die Inlandstämme der Malaiischen Halbinsel. Jena 1907.* — ***J. B. de Lacerda,*** *De variis plantis veneniferis Flora Brasiliensis. Rio 1908.* — ***H. Pabisch,*** *Die Pfeilgiftpflanzen. Wien 1909.* — ***C. Wehmer,*** *Die Pflanzenstoffe. Jena 1912.*

H. Pabisch.

Heintz

Wilhelm

Er wurde in Berlin am 4. November 1817 geboren und ist am 2. Dezember 1880 zu Halle a. S. gestorben, wo er als Professor der Chemie (1851 Extraordinarius, 1855 Ordinarius) bis zu seinem Tode erfolgreich gewirkt hat. Der Richtung seines Lehrers Heinrich Rose entsprechend bearbeitete der junge Apotheker zuerst Gegenstände der anorganischen Chemie. Als Assistent des Klinikers Schönlein wandte er sich dann physiologisch-chemischen Fragen zu, ohne jedoch sich ganz aus dem Bereich der anorganischen und pharmazeutischen Chemie zu entfernen. Seit Beginn der Hallenser Zeit beschäftigte er sich vorwiegend mit Fetten verschiedener Herkunft, um deren Zusammensetzung zu ermitteln. Durch seine mit erstaunlicher Ausdauer ausgebildete Methode der fraktionierten Fällung gelangte er zur Lösung dieser wichtigen Frage. Seine vorbildliche Sorgfalt zeigte sich noch in den späteren Arbeiten über die von ihm entdeckten Produkte der Wechselwirkung von Chloressigsäure und Ammoniak: die Diglykol und Triglykolamidsäuren sowie über die aus Aceton und Ammoniak entstehenden Verbindungen, Diaceton- und Triacetonamin. Seine Untersuchungen sind zuerst in Poggendorffs Annalen, später in Liebigs Annalen und im Journal f. prakt. Chemie veröffentlicht. Mit größeren literarischen Werken ist Heintz

nicht hervorgetreten. Der von J. Wislicenus liebevoll geschriebene Nekrolog (Ber. 16, 3121ff.) gibt über sein Leben und Wirken vollständig Aufschluß.

E. v. Meyer.

Heliumgruppe.

Edelgase.

I. Helium. II. Argon. III. Neon. IV. Krypton. V. Xenon. VI. Niton (Radiumemanation). VII. Thoriumemanation. VIII. Aktiniumemanation.

Die Gase der Heliumgruppe (Edelgase) werden im periodischen System der Elemente in eine besondere Gruppe zwischen die Halogene und die Alkalimetalle gestellt. Diese Stellung zwischen den extrem elektropositiven Alkalimetallen und den extrem elektronegativen Halogenen erklärt die Eigenschaften der Edelgase zur Zufriedenheit, insbesondere die Atomgewichte und die Beziehungen der radioaktiven Edelgase zu den übrigen radioaktiven Elementen.

H	1,008	He	3,99	Li	6,94	Be	9,1
F	19,0	Ne	20,2	Na	23,00	Mg	24,32
Cl	35,46	A	39,88	K	39,10	Ca	40,07
Br	79,92	Kr	82,92	Rb	85,45	Sr	87,63
J	126,92	X	130,2	Cs	132,81	Ba	137,37
		Akt-Em	218,5			Akt X	222,5
		Th-Em	222,4			Th X	222,4
		Ra-Em (Niton)	222,5			Ra	225,9

I. Helium.

He. Atomgewicht = 3,99.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichte. 4. Darstellung. 5. Eigenschaften. 6. Erkennung und Bestimmung. 6. Photochemie (Spektrum).

1. Atomgewicht. Da das Helium, ebenso wie die übrigen Elemente dieser Gruppe, keine definierten chemischen Verbindungen eingeht, konnte sein Atom- und Molekulargewicht gewicht, ebenso wie das Atom- und Molekulargewicht der übrigen Edelgase, nur auf indirektem Wege — nämlich aus Analogieschlüssen durch Vergleich bestimmter physikalischer Konstanten — ermittelt werden. Aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmen des Heliums, bei konstantem Druck und konstantem Volumen, das man in guter Uebereinstimmung mit dem für einatomige Gase berechneten Wert 1,667 zu 1,67 fand, folgert man, daß Helium ein einatomiges Gas ist; unter Berücksichtigung des Volumgewichtes des Heliums, das man bezogen auf die Einheit (H_2=1) zu 1,98 und 1,99 fand, folgt, daß sein Atom- und Molekulargewicht = 3,99 ist.

2. Vorkommen. Da das Helium das Entladungsprodukt der Alphastrahlen — (die ihrerseits nichts anderes sind als mit dem doppelten Elementarquantum der Elektrizität doppelt geladene Heliumatome) — radioaktiver Substanzen ist, und da alphastrahlende radioaktive Substanzen allenthalben zwar in sehr verdünnter Weise, aber sehr verbreitet vorkommen, ist das Helium ein fast überall in geringen Mengen vorhandenes Element. Das Helium findet sich infolgedessen besonders in den stark radioaktiven Uranium- und Thoriummineralien; und zwar in diesen in occludierter Form und in sehr wechselnder Menge. Da eine große Anzahl Mineralquellen und Mineralquellengase alphastrahlende radioaktive Substanzen enthalten, ist das Helium ein fast nie fehlender Bestandteil der Quellgase von Mineralwässern. Da die radioaktiven Emanationen (die alle Alphastrahler sind), insbesondere Radiumemanation, aus dem Erdboden allenthalben in die Luft diffundieren, so ist das Helium auch stets in der atmosphärischen Luft in geringen Mengen enthalten. Die Konzentration des Heliums in der Atmosphäre beträgt etwa $5{,}6 . 10^{-8}$ Gewichtsprozente.

3. Geschichte. Gelegentlich der Sonnenfinsternis am 18. August 1868 wurde bei der spektroskopischen Untersuchung der Chromosphäre neben den beiden bekannten gelben Natriumlinien eine dritte gelbe Linie beobachtet, die nahe den Natriumlinien, aber etwas mehr nach dem blauen Ende des Spektrums lag. Diese Linie war stets begleitet von einigen anderen Linien, und wurde auch später im Spektrum von verschiedenen Fixsternen und Nebelflecken beobachtet. Man schrieb diese neuen Spektrallinien einem auf der Erde unbekannten Elemente zu, das von Frankland und Lokkyer nach seinem Vorkommen auf der Sonne „Helium" genannt wurde.

Im Jahre 1882 glaubte Palmieri in vulkanischen Produkten des Vesuvs das Helium auf der Erde entdeckt zu haben; er bestimmte die Wellenlänge der gelben Linie zu 587,5 $\mu\mu$, scheint aber kein Gas isoliert zu haben.

Ramsay fand im Jahre 1895 in den Gasen, die Cleveit beim Erhitzen mit nicht oxydierenden anorganischen Säuren und beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten abgibt, nach Entfernung des Stickstoffs neben Argon im Spektrum insbesondere an der gelben Linie von der Wellenlänge 587,45 $\mu\mu$ das Helium der Sonnenchromosphäre wieder.

4. **Darstellung.** Da das Helium in der Atmosphäre und in den Quellgasen nur in sehr geringer Menge und zudem stets mit Argon zusammen vorkommt, von dem man es nur durch eine langwierige fraktionierte Diffusion oder fraktionierte Verflüssigung und Verdampfung trennen kann, bilden die stark radioaktiven Mineralien das zweckmäßigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Heliums. Es hat sich gezeigt, daß einige Mineralien, insbesondere der Cleveit beträchtliche Mengen von Helium, beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure abgeben, wie die folgende Tabelle zeigt:

Mineral	Herkunft	Zusammensetzung	Helium in ccm pro Gramm des Minerals: beim Erhitzen für sich	Helium in ccm pro Gramm des Minerals: beim Erhitzen mit Schwefelsäure
Cleveit	Schweden	Oxyde von Uranium und Blei, mit Oxyden der seltenen Erdmetalle	1,487	3,201
Fergusonit	Schweden	Uranium und Ceriumniobat	1,041	etwa 2 ccm

Wenn es nicht wie bei einer quantitativen Heliumbestimmung darauf ankommt, das gesamte in einem Mineral enthaltene Gas zu gewinnen, so ist es das einfachste das Mineral in feinst gepulvertem Zustande in einer schwer schmelzbaren Röhre entweder für sich zu erhitzen oder mit schwefelsaurem Kali zu schmelzen oder in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und die entweichenden Gase aufzufangen. Das auf solche Weise erhaltene Rohgas enthält stets noch Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff und Kohlenwasserstoffe. Die Kohlensäure entfernt man mit konzentriertem Kali, das Wasser mit Phosphorpentoxyd, darauf den Wasserstoff durch Ueberleiten des Gasgemisches über glühendes Kupferoxyd und entfernt zuletzt die Hauptmenge des Stickstoffs durch Ueberleiten über glühendes Magnesium. Die Kohlenwasserstoffe werden durch das Kupferoxyd verbrannt und das dabei gebildete Kohlendioxyd und Wasserdampf durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd entfernt. Die letzten Reste des Stickstoffs entfernt man dadurch, daß man dem Gase etwas Sauerstoff zumischt und nun durch Behandeln mit einer Hochspannungsflamme den Stickstoff mit dem Ueberschuß des Sauerstoffs zu Salpetersäure verbrennt und diese mit Kali absorbiert. Den Ueberschuß des Sauerstoffs entfernt man durch Phosphor. Beim Arbeiten mit Helium müssen allenthalben Glasgefäße mit Quecksilberverschluß verwendet werden; denn bei Wasser als Sperrflüssigkeit würde atmosphärische Luft zutreten. Helium kann auch aus flüssiger Luft dargestellt werden; denn Helium und Neon sind leichter flüchtig als Argon, Krypton und Xenon und sind zusammen in dem stickstofffreien Gasgemisch enthalten, welches sich aus flüssiger Luft entwickelt. Von seinen Begleitern muß das Helium dann durch fraktionierte Destillation oder fraktionierte Adsorption getrennt werden.

5. **Eigenschaften.** Das Helium ist ein farbloses Gas. Seine Dichte beträgt nach neueren Bestimmungen 0,1782 g im Normalliter. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des Heliums zu 3,994 (bezogen auf $O_2 = 32$). Das Verhältnis seiner spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen wurde nach neueren Bestimmungen zu 1,63 gefunden, in guter Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Werten. Kamerlingh Onnes ist es jüngst gelungen das Helium in der zur Erzeugung des flüssigen Wasserstoffs dienenden Weise zu verflüssigen, und zwar durch Abkühlung des auf 100 Atmosphären zusammengepreßten Heliums auf 15° absolut, vermittels flüssigen Wasserstoffs. Das flüssige Helium wurde in einem doppelwandigen evakuierten versilberten Gefäß aufgesammelt, das sich in einem ebensolchen Gefäße befand, das mit flüssigem Wasserstoff beschickt war, welches sich seinerseits wieder in einem mit flüssiger Luft beschickten Gefäße befand, das in einem Bade von Alkohol stand. Das flüssige Helium ist farblos, besitzt eine außerordentlich geringe Kapillarität, eine Dichte von 0,154 und einen Siedepunkt von 4,5° absolut. Die kritische Temperatur des Heliums liegt nicht viel über 5° absolut, und der kritische Druck liegt nicht viel über 2,3 Atmosphären. Bei der Temperatur 4,28° absolut beträgt der Druck 767 mm Quecksilber, entsprechend bei 4,97° 1329, bei 5,10° 1520, bei 5,15°

1569, bei 5,22° 1668, bei der kritischen Temperatur 5,25° der kritische Druck 1718 mm Quecksilber. Die Viskosität des Heliums (bezogen auf Luft) beträgt 1,086. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums ist, verglichen mit der des Wasserstoffs ungefähr 10% größer als seiner durch Wägung ermittelten Dichte entspricht. Helium diffundiert nicht durch glühendes Palladium, Platin oder Eisen, jedoch bei höherer Temperatur durch Quarzglas. Durch 1 qcm Quarz von 1 mm Dicke diffundiert in 1 Stunde bei einer Atmosphäre Druckdifferenz 0,007 cm Helium bei 1200°. Die Diffusion des Heliums durch Quarz ist von einer geringen Diffusion des Neons begleitet; diese Diffusionsfähigkeit des Heliums durch Quarz läßt sich benutzen, um das Helium von den leichteren Bestandteilen der Luft zu trennen.

Helium ist in Benzol und Alkohol fast ganz unlöslich. Auch in Wasser ist Helium nicht gut löslich. Ueber die Löslichkeit der Edelgase in Wasser gibt folgende Tabelle Auskunft (v. Autropow):

t°	Xenon	Krypton		Argon	Neon	Heliun
0	0,2189	0,1249	0,1166	0,0561	0,0114	0,0134
10	0,1500	0,0965	0,0877	0,0438	0,0118	0,0100
20	0,1109	0,0788	0,0670	0 0379	0,0147	0,0138
30	0,0900	0,0762	0,0597	0,0348	0,0158	0,0161
40	0,0812	0,0740	0,0561	0,0338	0,0203	0,0191
50	0,0878	0,0823	0,0610	0,0343	0,0317	0,0226

6. Erkennung und Bestimmung. Zur Erkennung des (aus Gasgemischen angereicherten) Heliums dient fast ausschließlich das charakteristische Emissionsspektrum des Heliums, das man leicht erhält, wenn man durch das verdünnte Helium im Plückerschen Rohr die Entladung eines Induktoriums gehen läßt (vgl. unter 7. Photochemie, das Spektrum des Heliums). Die quantitative Bestimmung des Heliums geschieht in der üblichen Weise durch Volumenmessung Es ist dazu notwendig, das Helium von den es begleitenden Gasen in reinem Zustande zu isolieren. Auch auf refraktometrischem Wege läßt sich unter geeigneten Versuchsbedingungen der Gehalt eines Gases an Helium ermitteln. Zur Bestimmung des vollen Heliumgehaltes in einem Mineral ist es notwendig, das betreffende Mineral in einer zugeschmolzenen Röhre mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen und das Gas in bekannter Weise zu sammeln. Die vollständige Zersetzung der Mineralien bei 150° erfordert zuweilen mehrere Tage.

7. Photochemie (Spektrum). Das Emissionspektrum des Heliums im Plückerschen Rohr ist sehr charakteristisch; außer der bekannten intensiven gelben Linie D_3 von der Wellenlänge 587,6 $\mu\mu$ zeigt das Heliumspektrum noch folgende Linien:

	Wellenlänge in $\mu\mu$
im Hellrot	706,577 706,551
,, Hellrot	667,81
,, Gelb (D_3) stark leuchtend . .	587,621 587,588
,, Gelbgrün, schwach	504,782
,, Grün, ziemlich stark	501,575
,, Grün, sehr stark.	492,208
,, Blau, stark	471,339 471,317
,, Blau, sehr stark	447,185 447,166
,, Blauviolett	443,775
,, Blauviolett, schwach	438,811
,, Violett, ziemlich schwach . .	416,912
,, Violett	414,391
,, Violett	412,115 412,098
,, Violett, sehr stark	402,652 402,635
,, Violett, ziemlich stark	402,414
,, Dunkelviolett, sehr stark . . .	396,508 396,484

II. Argon.

A. Atomgewicht = 39,88.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichte. 4. Darstellung. 5. Eigenschaften. 6. Erkennung und Bestimmung.

1. Atomgewicht. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Argons bei konstantem Druck und konstantem Volumen wurde aus der Schallgeschwindigkeit zu 1,61 bestimmt, welche Zahl der für einatomige Gase berechneten Zahl 1,66 sehr nahe kommt. Das Atom- und Molekulargewicht des Argons bezogen auf O = 16 ist demnach 39,88; denn die Dichte des Argons bezogen auf O = 16 wurde zu 19,96 gefunden.

2. Vorkommen. Das Argon ist in wesentlicher Menge in der atmosphärischen Luft enthalten; die Luft enthält allenthalben in konstanter Menge etwa 0,94 Vol.-Prozente Argon. Der aus atmosphärischer Luft nach Entfernung des Sauerstoffs übrigbleibende „atmosphärische Stickstoff" enthält demnach im Mittel 1,19 Vol.-Prozente Argon.

Da mithin Argon in nicht unwesentlichen Mengen in der atmosphärischen Luft enthalten ist, findet es sich auch überall da, wo die Luft zutritt, und da das Argon weiterhin in Wasser ungefähr 2½ mal löslicher ist als Stickstoff, so ist z. B. das Argon im „atmosphärischen Stickstoff", der im frischen Regenwasser gelöst ist, in wesentlich höherer Menge enthalten als in dem „atmosphärischen Stickstoff" aus trockener Luft.

Argon ist ferner in kleiner Menge auch ein steter Begleiter des Heliums, das in man-

cherlei Mineralien, Mineralwässern und Quellgasen enthalten ist.

3. **Geschichte.** Das Argon wurde im Jahre 1893 von Lord Rayleigh im „atmosphärischen Stickstoff" entdeckt, und zwar auf Grund der Tatsache, daß der „atmosphärische Stickstoff" stets eine um etwa ½% höhere Dichte besaß, als der auf „chemischem Wege" dargestellte Stickstoff. Die Isolierung des Argons erfolgte durch Verbrennung des Stickstoffes mit Sauerstoff durch den elektrischen Funken, wobei der unverbrennliche Gasrest im wesentlichen aus Argon bestand. Es ist interessant zu bemerken, daß schon der Entdecker des Wasserstoffs die Beobachtung gemacht hatte, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Gemische von atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff ein unverbrennlicher Gasrest hinterbliebe. Er hatte also schon das Argon in Händen gehabt.

4. **Darstellung.** Die Darstellung des Argons erfolgt fast ausschließlich aus atmosphärischer Luft, indem man aus ihr Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Wasserdampf und Wasserstoff auf chemischem Wege entfernt, wobei das sogenannte Rohargon, das ein Gemenge von Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon ist, hinterbleibt. Die Bestandteile des Rohargons werden dann durch physikalische Methoden, z. B. durch fraktionierte Verflüssigung, Destillation, Adsorption oder Diffusion getrennt. Der Sauerstoff wird meistens durch Ueberleiten der Luft über glühendes Kupfer, über erhitzte Erdalkalimetalle oder auch über Phosphor entfernt. Zur Entfernung des Stickstoffs kann man sich entweder der Verbrennung des Stickstoffs mit einem Ueberschuß von Sauerstoff durch den elektrischen Funken oder die Hochspannungsflamme bedienen, oder den Stickstoff ebenfalls durch Ueberleiten des Gemenges über erhitzte Erdalkalimetalle enfernen. Auch des metallischen Lithiums kann man sich zur Stickstoffadsorption bedienen.

5. **Eigenschaften.** Argon ist ein farbloses chemisch völlig inaktives Gas, das durch starken Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Die kritische Temperatur des flüssigen Argons liegt bei 155,6° in der absoluten Temperaturskala, der kritische Druck beträgt 40,2 m Quecksilber und der Siedepunkt beim Druck einer Atmosphäre liegt bei 86,9° absoluter Temperatur.

Bei —189,6° C erstarrt Argon zu einer festen Masse, deren Schmelzpunkt bei — 187,9° C liegt. Ueber die Löslichkeit des Argons siehe beim Helium.

6. **Erkennung und Bestimmung.** Zum Nachweise des Argons dient fast ausschließlich sein charakteristisches Spektrum im Plückerschen Rohr. Doch emittiert das Argon drei ganz verschiedene Spektren, je nach der Art der Entladungen mit denen man erregt und je nach dem Drucke, unter dem sich das Argon im Plückerschen Rohr befindet. Man unterscheidet drei, das grüne, das rote und das blaue Argonspektrum, die alle sehr charakteristische und außerordentlich linienreiche Spektren darstellen. Bezüglich des spektroskopischen Nachweises der Edelgase Helium und Argon im Gemisch unter sich und mit anderen Gasgemengen ist zu bemerken, daß es für den Nachweis eines Gases in einem Gemenge je nach den Bedingungen des Druckes für jeden Gasbestandteil eine Minimalkonzentration gibt, unterhalb derer der betreffende Gasbestandteil nicht mehr spektroskopisch nachweisbar ist. Die folgende Tabelle gibt hierüber Auskunft:

He in H_2	33 %;	He unsichtbar bei 2,61 mm.
He in H_2	10 %;	He eben sichtbar bei niedrigstem Druck.
H_2 in He	0,001 %;	H_2 sichtbar bei allen Drucken.
N_2 in He	0,01 %;	N_2 fast unsichtbar.
He in N_2	10,0 %;	He schwer sichtbar.
A in He	0,06 %;	sichtbar bei allen Drucken.
He in A	33,0 %;	unsichtbar bei 2,62 mm.
He in A	25,0 %;	unsichtbar bei 0,58 mm.
N_2 in A	0,42 %;	unsichtbar bei 0,17 mm.
N_2 in A	0,08 %;	sichtbar bei 1,05 mm; unsichtbar bei 0,18 mm.
A in N_2	37,0 %;	nicht sichtbar.
A in O_2	2,3 %;	schwer sichtbar bei 1,04 mm.

III. Neon.

Ne. Atomgewicht = 20,2.

IV. Krypton.

Kr. Atomgewicht = 82,92.

V. Xenon.

X. Atomgewicht = 130,2.

1. Atomgewichte. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Spektra.

1. **Atomgewichte.** Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck zu den spezifischen Wärmen bei konstanter Temperatur ist auch bei den Gasen Neon, Krypton und Xenon etwa von dem Wert, wie er sich für einatomige Gase berechnen läßt, 1,66. Aus den (auf O=16 bezogenen) Gasdichten für Neon = 9,97; Krypton = 40,88; und Xenon = 64 berechnen sich die zugehörigen Atom- und Molekulargewichte für Neon = 20,2; Krypton = 82,92 und Xenon = 130,2.

2. **Vorkommen.** Neon, Krypton und Xenon kommen in außerordentlich kleiner Menge, aber als ständige Begleiter des Argons vor, so enthält z. B. die atmosphärische Luft im Mittel $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ Gewichtsprozente Neon; $14 \cdot 10^{-6}$ Gewichtsprozente Krypton; und $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ Gewichtsprozente Xenon.

3. **Eigenschaften.** Neon, Krypton und

Xenon sind wie Helium und Argon farblose und völlig indifferente Gase. Einige ihrer Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	Neon	Krypton	Xenon
Brechungsvermögen (Luft = 1)	0,2345	1,450	2,368
Gasdichte (O = 16)	9,97	40,88	64
Atom- und Molekulargewicht	20	81,8	128
Siedepunkt bei 760 mm	—	121,33⁰ abs. T.	163,9⁰ abs. T.
Schmelzpunkt	—	104⁰ abs. T.	133⁰ abs. T.
Kritische Temperatur	68⁰ abs. T.	210,5⁰ abs. T.	287,8⁰ abs. T.
Kritischer Druck (m Hg)	—	41,240	43,500
Spez. Gew. der verflüssigten Gase	—	2,155	3,52
Atom- und Molekularvolumen	—	37,84	36,40

4. Spektra. Neon leuchtet im Plückerschen Rohr intensiv orangerot und gibt ein charakteristisches linienreiches Spektrum. Krypton, das im Plückerschen Rohr hellviolett, und Xenon, das im Plückerschen Rohr himmelblau leuchtet, geben je zwei linienreiche charakteristische Emissionsspektren.

VI. Niton (Radiumemanation).

Nt. Atomgewicht = 222,4.

VII. Thoriumemanation.

Atomgewicht = ca. 200.

VIII. Aktiniumemanation.

Atomgewicht = ?.

1. Atomgewichte. 2. Vorkommen. 3. Darstellung. 4. Eigenschaften. 5. Erkennung und Bestimmung. 6. Spektren.

Die drei radioaktiven Emanationen sind gasförmige Substanzen, die sich mit allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in die Gruppe der Edelgase einfügen, aber außerdem die Eigenschaften radioaktiver Stoffe haben; d. h. sie sind in einer ständigen selbsttätigen Zersetzung begriffen, die mit einer einem Reaktionsgesetze I. Ordnung erfolgenden Geschwindigkeit (ohne bis jetzt nachgewiesenen Temperaturkoeffizienten) und unter Aussendung einer Elektronenstrahlung verläuft, deren wesentlicher Teil eine α-Strahlung ist.

1. Atomgewichte. Aus der empirischen Beziehung, wonach das Produkt aus der Diffusionskonstante und der Quadratwurzel des Molekulargewichtes für verschiedene Gase eine konstante Zahl ist, ermittelte man für die Radiumemanation den Wert von etwa 176 für das Molekulargewicht. Infolge des Mitdiffundierens aktiver Niederschläge ist dieser Wert vermutlich viel zu klein.

Nach einer anderen Beziehung, nach der die Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen aus engen Oeffnungen sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln der Molekulargewichte, fand man das Molekulargewicht der Radiumemanation zu 234 und neuerdings zu 220, während das Molekulargewicht der Thoriumemanation auf dieselbe Weise zu etwa 200 bestimmt wurde. Gray und Ramsay bestimmten auf einer eigens hierfür konstruierten Mikrowage direkt die Gasdichte der Radiumemanation durch Wägung und fanden als Mittel von 5 Versuchen das Molekulargewicht zwischen 218 und 227 liegend, welche Werte als Mittel die Zahl 223 ergeben. Ramsay und die Internationale Atomgewichts-Kommission nahmen den von der Umwandlungstheorie erforderten Wert 222,4 als den richtigen an und unter diesem Werte erschien die Radiumemanation zum erstenmal im Jahre 1911 unter dem von Ramsay vorgeschlagenen Namen „Niton". Das Molekulargewicht der Aktiniumemanation konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden, und doch stellt gerade die Ermittlung dieser Zahl eines der wichtigsten Probleme dar; denn wir kennen weder das Atomgewicht des Aktiniums selbst, noch den genetischen Zusammenhang des Aktiniums mit den übrigen Radioelementen. Eine Bestimmung des Atomgewichtes der Aktiniumemanation würde durch Hinzufügung des doppelten Atomgewichtes des Heliums das Atomgewicht des Aktiniums selbst ergeben und dadurch dessen Stelle im periodischen System der Elemente und damit in den Umwandlungsreihen festlegen.

2. Vorkommen. Infolge der genetischen Beziehungen der Emanationen zu ihren radioaktiven Mutterelementen Radium, Thorium und Aktinium und der ständigen Produktion der Emanationen seitens dieser Mutterelemente und infolge der gasförmigen Natur der Emanationen, vermöge derer sie allenthalben vom Orte ihrer Bildung hinwegdiffundieren können und weiterhin infolge der weiten Verbreitung der radioaktiven Mutterelemente, sind die radioaktiven Emanationen weit verbreitete und fast nirgends fehlende Substanzen. Durch

ihre weit größere Lebensdauer ist die Radiumemanation von den drei Emanationen diejenige, deren Vorhandensein sich am meisten bemerkbar macht. Infolgedessen ist die Radiumemanation ein fast nie fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft, besonders der Luft, die in den Poren des Erdreiches sich befindet, und der Gase, die aus Mineralquellen entweichen und in den Mineralquellen gelöst sind. Die absoluten Werte derartiger Radiumemanationsvorkommnisse sind in allen Fällen außerordentlich gering, und übersteigen bezüglich der Radiumemanationskonzentration selbst in den neuerdings beobachteten Höchstfällen wohl niemals die Gleichgewichtsmenge von einem Tausendstel Milligramm Radium pro Liter Quellwasser.

3. **Darstellung.** Die Emanationen werden hergestellt, indem man wässerige Lösungen ihrer Muttersubstanzen, in denen man durch genügend langes Stehen im verschlossenen Zustande die Emanationen sich anreichern ließ kocht, und die durch Kochen entweichenden Gase auffängt. Bei der Darstellung und insbesondere auch bei der Aufbewahrung der Emanationen ist ihre sehr verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit und die damit zusammenhängende Lebensdauer zu berücksichtigen.

4. **Eigenschaften.** Bezüglich ihrer gewöhnlichen chemischen Eigenschaften gleichen die drei radiovaktiven Emanationen völlig den übrigen Edelgasen, denn sie stellen wie diese farblose und chemisch völlig reaktionsunfähige Gase dar.

Von den rein physikalischen Eigenschaften der Emanationen ist am besten deren Verteilungskoeffizient zwischen Luft und Flüssigkeiten untersucht. Der Verteilungskoeffizient der Radiumemanation zwischen Wasser und Luft beträgt bei $0^0 = 0{,}506$; der Verteilungskoeffizient hat einen erheblichen Temperaturkoeffizienten, der bei Zimmertemperatur pro Grad $-3{,}9\%$ beträgt. Oberhalb 75^0 ist die Löslichkeit der Radiumemantion nahezu unabhängig von der Temperatur. In Salzlösungen ist die Radiumemanation erheblich weniger löslich als in reinem Wasser. In einer großen Anzahl, insbesondere organischer Flüssigkeiten ist Radiumemanation wesentlich löslicher als in Wasser und zwar scheint die Beziehung zu bestehen, daß die Löslichkeit keit der Radiumemanation in Flüssigkeiten mit dem Kleinerwerden deren Dielektrizitätskonstante steigt. Die Reihenfolge von Flüssigkeiten, geordnet nach ihrem Lösungsvermögen für radioaktive Emanationen ist übrigens für die drei Emanationen dieselbe. Der absolute Verteilungskoeffizient der Thoriumemanation zwischen Wasser und Luft ist bei 16^0 ungefähr 1, der der Aktiniumemanation bei derselben Temperatur etwa 2. Die Löslichkeit der drei Emanationen im Wasser steigt also in der Reihe: Radiumemanation, Thoriumemanation, Aktiniumemanation. Für die Verteilung der Radiumemanation zwischen Wasser und Luft wurde auch der experimentelle Beweis erbracht, daß hierbei das Henrysche Gesetz gilt.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der Emanationen geben die folgenden Tabellen Auskunft:

1. Verteilungskoeffizient der Radiumemanation zwischen Wasser u. Luft:

Temp.	Verteilungskoeffizient der Ra-Em zw. Wasser u. Luft	Temp.	Verteilungskoeffizient der Ra-Em zw. Wasser u. Luft
0^0	0,506	$34{,}8^0$	0,176
4,3	0,424	35,2	0,170
5,7	0,398	39,1	0,160
10,0	0,340	51,0	0,138
14,0	0,303	60,0	0,127
17,6	0,280	74,0	0,112
20,0	0,245	79,0	0,111
26,8	0,206	82,0	0,111
31,6	0,193	91,0	0,108

2. Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten:

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 18^0	Löslichkeit bei 0^0	Temperaturkoeffizient d. Löslichkeit
Glyzerin	0,21	—	—
Wasser	0,285	0,52	0,031
Anilin	3,80	4,43	0,0130
Alkohol	6,17	8,28	0,0163
Aceton	6,30	7,99	0,0153
Aethylacetat	7,35	9,41	0,0174
Amylalkohol	9,31	—	—
Benzol	12,02	—	—
Xylol	12,75	—	—
Toluol	13,24	18,4	0,0193
Chloroform	15,08	20,5	0,0182
Aether	15,08	20,9	0,0184
Hexan	16,56	23,4	0,0203
Cyclohexan	18,04	23,4	—
Schwefelkohlenstoff	23,14	33,4	0,0210

Auch feste Substanzen, insbesondere kolloidale Substanzen und sonstige Stoffe mit großentwickelter Oberfläche absorbieren die radioaktiven Emanationen. Bei kolloidaler Kieselsäure, Kohle und gummiartigen Stoffen ist diese Adsorption besonders groß. So adsorbieren auch Metalle die Emanationen in bemerkbarem Maße, was zur Folge hat, daß bei den elektrischen Mes-

3. Löslichkeit der Radiumemanation in Salzlösungen bei 18°:

Salzlösung	Dichte	Löslichkeit
KCl	1,175	0,061
KCl	1,100	0,114
KCl	1,069	0,133
KCl	1,028	0,187
NH_4Cl	1,078	0,096
NaCl	1,203	0,052
NaCl	1,121	0,077
NaCl	1,096	0,096
NaCl	1,039	0,163
NaCl	1,021	0,202
NaCl	1,008	0,239
$CuSO_4$	1,193	0,075
$CuSO_4$	1,042	0,194
$HgCl_2$	1,049	0,250
$Pb(NO_2)_2$	1,283	0,143
$Pb(NO_3)_2$	1,237	0,166
$AgNO_3$	1,190	0,192
$KMnO_4$	1,038	0,194

sungen oftmals die Halbwertzeiten der Emanationen zu klein gefunden werden.

Von sonstigen Eigenschaften der Emanationen wurde die Diffusion in Gase, insbesondere Luft eingehend von verschiedenen Autoren untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

	Diffusionskonstante in $cm^2 sec^{-1}$ k	bei t°
Radiumemanation in Luft	0,07	15°
	0,10	15°
	0,102	0°
Thoriumemanation in Luft	0,09	15°
Aktiniumemanation in Luft	0,112	15°
	0,123	15°
	0,112	15°
Aktiniumemanation in Wasserstoff	0,330	15°
	0,412	15°
Aktiniumemanation in Kohlensäure	0,073	15°
	0,077	15°
Aktiniumemanation in Schwefeldioxyd	0,062	15°
Aktiniumemanation in Argon	0,106	15°

Die zahlenmäßige Ermittelung der Diffusion ist bei den Emanationen, wegen der oben erwähnten Beziehung der Diffusionskonstanten zum Atomgewicht, zur Ermittelung der Atomgewichte der Emanationen von besonderer Wichtigkeit; namentlich bei der Aktiniumemanation. Bei der Radiumemanation wurde auch die Diffusionskonstante in Flüssigkeiten bestimmt, z. B. in Wasser $k = 0{,}066 \times cm^2 \times Tag^{-1}$ und in Toluol $0{,}168 \times cm^2 \times Tag^{-1}$.

Die drei Emanationen lassen sich durch starke Abkühlung und Druck zu Flüssigkeiten verdichten. — Die Siedepunkte der flüssigen Radiumemanation bei verschiedenen Drucken sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Druck in cm	Siedepunkt in absolut. Grade
0,9	146
5	172
25	195
50	202,6
76	208
80	212,4
100	217,2
200	234,5
400	255,3
500	262,8
1000	290,3
1500	307,6
2000	321,7
2500	334,5
3000	346,0
3500	356,0
4000	364,4
4500	372,9
4745	377,5

Die kritische Temperatur der Radiumemanation liegt bei 377,5° absolut (= 104,5° C). Die flüssige Radiumemanation ist farblos, verursacht aber lebhafte Fluoreszenz. — In der Reihe der Edelgase steigt die Siedetemperatur und die Dichte der verflüssigten Gase mit steigendem Atomgewicht:

	Argon	Krypton	Xenon	Niton
Atomgewicht	39,9	82	128	222
Siedepunkt (absolute T)	86,9	121,3	163,9	208
Spez. Gewicht	1,212	2,155	3,52	5—6

Der Erstarrungspunkt der Radiumemanation liegt bei —71° C.

Der Siedepunkt der Thorium- und der Aktiniumemanation werden in der Nähe des Siedepunktes der Radiumemanation liegen, also in der Nähe von —60° bis —70° C. — Genaue Bestimmungen konnten noch nicht ausgeführt werden.

Die radioaktiven Konstanten der drei Emanationen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

(Tabelle siehe nächste Seite oben.)

5. **Erkennung und Bestimmung.** Zur Erkennung der Emanationen dienen in erster Linie die charakteristischen Zersetzungsgeschwindigkeiten der „aktiven Niederschläge“, die sich bei der freiwilligen Zer-

	Radiumemanation	Thoriumemanation	Aktiniumemanation
λ in sec^{-1}	$2{,}085 \times 10^{-6}$	$1{,}31 \times 10^{-2}$	$1{,}8 \times 10^{-1}$
Halbwertszeit	3,854 Tage	53,3 Sek.	3,9 Sek.
Reichweite der α-Strahlen in Luft bei 760 mm Druck bei 0°	3,94 cm	4,74 cm	5,40 cm
Reichweite der α-Strahlen in Luft bei 760 mm Druck bei 15°	4,16 cm	5,00 cm	5,70 cm

setzung der Emanationen im geschlossenen Gefäße an den Wandungen und insbesondere auf Leitern, die auf ein hohes negatives Potential geladen sind, absetzen.

Die Zersetzung dieser Substanzen aus „Radiumemanation" erfolgt nach langer Exposition im Sinne der Gleichung:

$$N_t = N_0 \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_3} . e^{-\lambda_3 . t} - \frac{\lambda_3}{\lambda_2 - \lambda_3} . e^{-\lambda_2 . t} \right)$$

worin λ_2 die Radioaktivitätskonstante des Radium B = $5{,}38 \times 10^{-4} \times sec^{-1}$., und λ_3 die Radioaktivitätskonstante des Radium C = $4{,}13 \times 10^{-4} \times sec^{-1}$ ist.

Die aus „Thoriumemanation" nach langer Exposition sich bildenden „aktiven Niederschläge" zersetzen sich gemäß der Gleichung:

$$N_t = N_0 . (1{,}094 . e^{-\alpha_1 t} - 0{,}094 \times e^{-\alpha_2 t}),$$

worin

$$\alpha_1 = 1{,}81 \times 10^{-5} \times sec^{-1} \text{ und}$$
$$\alpha_2 = 2{,}10 \times 10^{-4} sec^{-1}$$

ist.

Die aus „Aktiniumemanation" sich bildenden „aktiven Niederschläge" zersetzen sich ab 15 Minuten nach beliebig langer Exposition gemäß dem einfachen Epxonentialgesetze:

$$N_t = N_0 . e^{-\lambda . t},$$

worin

$$\lambda = 3{,}2 \times ^{-4} sec^{-1}$$

ist.

Zur Erkennung der Radiumemanation kann auch deren charakteristische Zersetzungsgeschwindigkeit selbst dienen; sie zersetzt sich im Sinne der Gleichung: $Nt = No . e^{-\lambda . t}$, worin $\lambda = 2{,}085 \times 10^{-6} \times sec^{-1}$ ist, so daß innerhalb je 3,854 Tagen die Hälfte der Emanation verschwunden ist. — Als quantitatives Maß für Radiumemanationsmengen und Emanationskonzentrationen dient die Angabe der Menge Radium (Element) mit der sich die zu bezeichnende Menge Radiumemanation im radioaktiven Gleichgewichte befindet, und zwar nennt man speziell die Menge Radiumemanation, die sich im Gleichgewichte mit 1 g Radium (Element) befindet, 1 „Curie" Radiumemanation. — 1 „Curie" Radiumemanation nimmt, bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 0,60 cmm ein.

Die quantitative Bestimmung der Radiumemanation geschieht (unter Berücksichtigung ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit) in der bei der Bestimmung des Radiums (vgl. den Artikel „Berylliumgruppe") beschriebenen Weise.

Für die Umrechnung der „Sättigungsströme" in „Curies" Emanation, bezw. Gewichtsmengen Radium bedürfen die im Abschnitte „Radium" (vgl. den Artikel „Berylliumgruppe") angegebenen Zahlenwerte auf Grund der Ergebnisse neuerer Arbeiten mit größeren Mengen reiner Radiumsalze einer Korrektion:

1 „Curie" Radiumemanation im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten unterhält in einem unendlich großen Kondensator einen Sättigungsstrom $J\infty$ = $6{,}31 \times 10^6$ E.S.E = $2{,}10 \times 10^{-3}$ Amp.

1 „Curie" Radiumemanation, befreit von ihren Zerfallsprodukten unterhält in einem unendlich großen Kondensator einen Sättigungsstrom von $J\infty = 2{,}7 \times 10^6$ E.S.E = $0{,}9 \times 10^{-3}$ Amp.

In zylindrischen Kondensatoren von der Innefläche s und dem Volumen v beträgt der Sättigungsstrom, unterhalten von Radiumemanation im Gleichgewichte

$$i = J\infty \left(1 - 0{,}572 \frac{s}{v}\right),$$

und von Radiumemanation befreit von ihren Zersetzungsprodukten

$$i = J\infty . \left(1 - 0{,}517 \frac{s}{v}\right).$$

6. Spektrum. Radiumemanation emittiert im Plückerschen Rohr ein sehr charakteristisches und linienreiches Spektrum, das an die Spektra der übrigen Edelgase erinnert. Am deutlichsten sind zwei Gruppen von grünen und violetten Linien.

Das Spektrum ist völlig verschieden vom Spektrum des Radiums selbst und vom Spektrum des Heliums. In dem Maße wie die Radiumemanation durch ihre α-Strahlung Helium abspaltet, tritt in alter Emanation auch das Spektrum des Heliums auf.

Literatur. ***Gmelin-Kraut,*** *Handbuch der anorganischen Chemie.* **I.** *Band, 1. Abteilung. Heidelberg 1907.* — ***M. W. Travers,*** *Experimentelle Untersuchungen von Gasen. Braunschweig 1905.* — ***G. v. Hevesy,*** *Die Eigenschaften der Emanationen. (Zusammenfassender Bericht.) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Band* **10** *(1913). S. 198.* — ***E. Rutherford,*** *Radioactive substances and their radiations. Cambridge 1913.*

Erich Ebler.

Helmholtz

Hermann von.

Geboren am 31. August 1821 in Potsdam, gestorben am 8. September 1894 in Charlottenburg. Helmholtz war der Sohn eines Gymnasiallehrers. Bis zu seinem 7. Jahre war der Knabe durch Kränklichkeit viel ans Zimmer gefesselt, aber von einem lebhaften Trieb nach Unterhaltung und Betätigung beseelt. Schon damals erwarb er sich beim Spielen mit Bauhölzern eine Reihe geometrischer Kenntnisse, so daß ihm später die in der Schule vorgetragenen Sätze der Geometrie wie alte Bekannte erschienen. Es erwachte in ihm ein so lebhaftes Interesse für die Physik, daß er nach Beendigung seiner Gymnasialzeit den Wunsch hatte, sich dem Studium derselben zuzuwenden. Auf Veranlassung seines Vaters, der die Physik für kein „Brotstudium" hielt, wendete er sich der Medizin zu und trat in die militärärztliche Lehranstalt, die Pepiniere, ein. Hier ward ihm das Glück, Johannes Müllers, des bedeutenden Anatomen und Physiologen Schüler zu werden und einen Kreis angeregter junger Forscher, wie du Bois-Reymond, Brücke, Virchow vorzufinden. 1842 promovierte er mit einer mikroskopisch-anatomischen Arbeit und wurde bald darauf Militärarzt bei den Gardehusaren in Potsdam. Seine freie Zeit benutzte er eifrig zu wissenschaftlichen Untersuchungen, die, wenn sie auch physiologische Stoffe behandelten, doch stark nach der physikalischen Seite hinneigten. Um diese Zeit beschäftigte Helmholtz Denken in erster Linie das Problem der Lebenskraft, und seine Ueberlegungen führten ihn zu der scharfen und klaren Formulierung jenes großen Naturgesetzes von der Erhaltung der Kraft — später das Gesetz von der Erhaltung der Energie genannt —, das er 1847 veröffentlichte. 1848 wurde er Lehrer am anatomischen Museum und Lehrer der Anatomie an der Kunstakademie in Berlin und 1849 Professor der Physiologie und allgemeinen Pathologie in Königsberg. Es entstanden Abhandlungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenreizung, und fast gleichzeitig, 1851, gelang ihm die Erfindung des Augenspiegels, die für die Augenheilkunde von grundlegender Bedeutung wurde. Diese Erfindung wies Helmholtz auf die Erforschung des Gesichtsinnes hin, die ihn fast ein Jahrzehnt lang beschäftigte, und deren Resultate er in dem großen Werk „Physiologische Optik" niederlegte. Unmittelbar darauf entstand das klassische Werk „Lehre von den Tonempfindungen", worin er das uralte, aber bis dahin ungelöste Problem der Konsonanz und Dissonanz von Tönen und alle damit zusammenhängenden Fragen der Harmonielehre löste. Inzwischen war er 1856 auf den Lehrstuhl für Anatomie und Physiologie nach Bonn und 1858 auf den für Physiologie nach Heidelberg berufen worden. Untersuchungen rein physikalischen Inhalts — vor anderen beschäftigte ihn das Grundgesetz der Elektrodynamik — liefen nebenher; und endlich im Jahre 1871 war es ihm vergönnt, sich völlig seiner ersten Liebe, der Physik, zu widmen, durch die Berufung auf den Lehrstuhl der Physik an der Universität Berlin, den er inne hatte, bis er 1887 zum Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg ernannt wurde. Von seinen späteren physikalischen Arbeiten mögen hier nur die grundlegenden Arbeiten über die Theorie der anomalen Dispersion und über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Vorgänge herausgegriffen sein. In weiten Kreisen bekannt sind seine populär wissenschaftlichen Reden und Vorträge, in welchem er sich im gleichen Maß, wie in den wissenschaftlichen Abhandlungen, als ein Meister klarer Darstellung und vollendeter Form erweist. Anatomie und Physiologie, Mathematik und Physik, Philosophie und Aesthetik beanspruchen das Vorrecht, diesen großen Gelehrten den Ihren zu nennen, der unvergängliche Spuren seines Wirkens in all diesen Wissenschaften zurückgelassen hat.

Literatur. ***Leo Königsberger,*** *Hermann von Helmholtz. Braunschweig 1903.* — ***Derselbe,*** *Volksausgabe. Braunschweig 1911.* — ***W. v. Bezold,*** *Hermann v. Helmholtz. Gedächtnisrede. Leipzig 1895.* — ***Th. W. Engelmann,*** *Hermann von Helmholtz. Gedächtnisrede. Leipzig 1894.* — ***S. S. Epstein,*** *Hermann von Helmholtz als Mensch und Gelehrter. Sonderabdr. aus d. Deutschen Revue, 1896.* — ***J. Reiner.*** *Hermann von Helmholtz. Bd.* 6 *der Klassiker der Naturwissenschaften.*

E. Drude.

Helmont

Jean Baptiste von.

1577 bis 1644. Er wurde in Brüssel geboren, studierte fast alle Zweige der Wissenschaft, daher er „der Faust des 17. Jahrhunderts" genannt wurde, ohne von ihnen befriedigt zu werden. Nur in der Medizin erklärte er die relativ größte Wahrheit zu finden und widmete sich ihr später ausschließlich, speziell als Anhänger und Vertreter der Paracelsischen Richtung, die er namentlich in bezug auf die Terminologie sowie gemäß den erweiterten Kenntnissen in der Chemie modifizierte, nachdem er 1599 promoviert, längere Reisen gemacht und sich schließlich in Voloorde bei Brüssel niedergelassen hatte. Sein Hauptwerk Ortus medicinae, id est initia physicae inaudita etc. ist äußerst dunkel und abstrus geschrieben, wie denn überhaupt van Helmont es liebte, die biologischen und pathologischen Vorgänge zu allegorisieren. Er spricht von archeus influus, insitus u. a. und arbeitet stark mit dem Begriff der Fermente. Als Begründer der pneumatischen Chemie und Entdecker der Kohlensäure genießt er in der Geschichte der Chemie berechtigten Ruf.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

A. Pagel.

Henkel

Johann Friedrich.

Geboren am 11. August 1679 zu Merseburg; gestorben am 26. Januar 1744 zu Freiberg. Er

studierte zunächst in Leipzig Medizin, promovierte daselbst und ließ sich dann in Freiberg als Arzt nieder. Seine Neigung zu wissenschaftlichen, besonders chemischen Untersuchungen zog ihn aber bald von der Praxis ab, so daß er sich nur der Chemie und Mineralogie und deren Anwendung auf den Hüttenbetrieb widmete. Da die Resultate einiger seiner auf die Porzellanfabrikation bezüglichen Versuche in Meißen mit Vorteil in Anwendung gebracht werden konnten, wurde er zum kurfürstlich sächsischen Bergrat ernannt.

Die äußeren Kennzeichen der Mineralien genügten ihm nicht mehr zur Charakteristik, er begann mit Feuer und chemischen Hilfsmitteln zu untersuchen und muß daher als einer der hauptsächlichsten Förderer der chemischen Mineralogie seiner Zeit angesehen werden. Als wichtigere Werke sind zu nennen: Flora saturnizanz, oder die Verwandtschaft der Pflanzen mit dem Mineralreich (Leipzig 1722). — Pyritologia oder Kieshistorie, als des vornehmsten Minerals, nach dessen Namen, Arten, Lagerstätten, Ursprung usw. (Leipzig 1725). — Idea generalis de lapidum origine (Dresden und Leipzig 1734).

Literatur. ***Ersch und Gruber***, *II. Sekt., 5, 315.* — ***Fr. v. Kobell***, *Geschichte der Mineralogie. S. 39 ff.*

K. Spangenberg.

Henry
William.

Geboren am 12. Dezember 1774 in Manchester, gestorben am 30. August 1836 in Pendleburg bei Manchester. Henry war Besitzer chemischer Fabriken in Manchester. Das 1803 veröffentlichte Gesetz, das seinen Namen trägt, besagt, daß die Gase sich in einem Lösungsmittel ihrem Druck proportional lösen. Er unternahm Untersuchungen über die Diffusion von Quecksilber durch Blei und andere Metalle; 1842 entdeckte er die oszillierende Entladung von Leydener Flaschen.

E. Drude.

Hercynische Faltung.

Bezeichnung für die Faltung zur Zeit des Oberkarbons. Sie besteht aus zwei vom Süden Frankreichs ausgehenden Bögen, dem östlichen oder variscischen und dem westlichen oder armorikanischen Bogen. Man hat das Gebirge auch als „mitteleuropäische paläozoische Alpen" bezeichnet. Vgl. den Artikel „Gebirge der Erde".

Herschel
Friedrich Wilhelm.

Geboren am 15. November 1738 in Hannover, gestorben am 25. August 1822 in Slough bei Windsor. Sein Vater war Militärmusiker und konnte den zahlreichen Kindern nur eine mittelmäßige Erziehung geben, doch lenkte er das Interesse des begabten Knaben zeitig auf sein Lieblingsgebiet, die Astronomie. Mit 14 Jahren trat der junge Herschel als Hoboist beim Militär ein, kam als solcher nach London, wurde Musiker in Leeds, 1765 Organist in Halifax in Yorkshire, 1766 in Bath. Die Theorie der Musik führte ihn zur Mathematik und diese zur Optik. Er begann Spiegel zu schleifen und als 1774 das erste größere Spiegelteleskop vollendet war, wurde er praktischer Astronom, ohne seinen Organistenberuf aufzugeben. Als ihm am 13. März 1781 die Entdeckung des Sidus Georgium (Uranus) gelungen war, ermöglichte ihm ein königliches Jahresgehalt, sich ganz der Astronomie zuzuwenden. Er verlegte seinen Wohnsitz nach Datchet und bald darauf nach Slough bei Windsor. Dorthin begleitete ihn seine Schwester Karoline, die ihn fortan bei seinen wissenschaftlichen Untersuchungen unterstützte. Er fuhr fort, Spiegelteleskope zu bauen, und als der Bau eines 40-füßigen Riesenteleskopes vollendet war (1785), machte er damit zahlreiche Sternbeobachtungen und Messungen, entdeckte Sternhaufen und Nebelflecken und wies auf die Existenz von Doppelsternsystemen hin. Er beobachtete gemeinsam mit Wollaston das ultrarote Spektrum mittels des Thermometers und entdeckte 1809 eine optische Interferenzerscheinung, die als Herschelsche Streifen bekannt ist.

Literatur. ***Wolf***, *Wilhelm Herschel. Zürich 1867.* — ***Holden***, *Sir William Herschel, his life and works. London 1881. Deutsch, Berlin 1882.*

E. Drude.

Hertz
Heinrich Rudolf.

Geboren am 22. Februar 1857 in Hamburg als Sohn des Rechtsanwalts und späteren Senators Hertz, gestorben am 1. Januar 1894 in Bonn. Nachdem er bis 1873 eine Privatbürgerschule besucht hatte, bereitete er sich im Elternhaus auf den Besuch der Prima des Johanneums, der Hamburger Gelehrtenschule vor, die er 1874 bezog. Schon bei dem Knaben war neben einem ausgezeichneten Gedächtnis ausgesprochene naturwissenschaftliche Begabung und technisches Geschick zu bemerken. Nach abgelegter Maturitätsprüfung ging Hertz nach Frankfurt, um als angehender Bauingenieur das erforderliche Volontärjahr beim städtischen Bauamt zuzubringen, studierte darauf ein Semester am Polytechnikum in Dresden und trat, um seiner Dienstpflicht zu genügen, in das Eisenbahnregiment in Berlin ein. Zur Fortsetzung seiner Studien ging er im Herbst 1877 nach München, ging aber hier zur Universität über, um sich

der reinen Wissenschaft zuzuwenden. 1878 kehrte er nach Berlin zurück, um unter Helmholtzs Leitung zu arbeiten. Schon ein Jahr später löste er eine von der philosophischen Fakultät gestellte Preisarbeit über die in Spiralen und Drähten induzierten Extraströme, promovierte 1880 und wurde im gleichen Jahre Assistent bei Helmholtz. Auf dessen Anraten habilitierte er sich 1883 in Kiel, wo er einen Lehrauftrag für theoretische Physik sogleich erhielt. 1885 ging er als ordentlicher Professor der Physik an die technische Hochschule zu Karlsruhe, 1889 siedelte er nach Bonn über, als Nachfolger von Clausius. Von Anfang an wies seine Neigung ihn auf die Elektrizitätslehre hin. Nachdem in den Jahren 1880 bis 1884 eine Reihe von Einzeluntersuchungen, zumeist auf elektrischem Gebiet, erschienen waren, ließ eine theoretische Arbeit ihn tief in die Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie eindringen, als deren Anhänger er sich rückhaltlos bekannte. Nunmehr wandte Hertz seine Kraft der experimentellen Bestätigung dieser Theorie zu, und so entstand in den Jahren 1887 und 1888 jene glänzende Reihe von Untersuchungen, die der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie zum endgültigen Sieg verhalf. Es gelang ihm, in seinem Oszillator elektrische Schwingungen sehr hoher Schwingungszahl zu erzeugen, mit Hilfe seines Resonators ihre Ausstrahlung zu studieren, und zu zeigen, daß die von dem Oszillator ausgesandten „Strahlen elektrischer Kraft" denselben Gesetzen der Reflexion, Brechung und Polarisation gehorchten, wie die Lichtstrahlen. Es war damit erwiesen, daß es den Lichtwellen gleichartige elektromagnetische Wellen gibt, daß also die Lichtwellen nichts anderes, als solche elektromagnetische Wellen sehr kurzer Wellenlänge sind. Hertz selbst vergleicht die Maxwellsche Theorie mit einer Brücke, die in kühnem Bogen die Kluft zwischen dem Gebiet der optischen und der elektromagnetischen Erscheinungen überspannt. Spätere Arbeiten beschäftigen sich mit der Fortpflanzung der elektrischen Wellen, hauptsächlich aber mit dem Ausbau der Maxwellschen Theorie. Ein bemerkenswertes Buch „Ueber die Prinzipien der Mechanik" vollendete Hertz auf dem letzten Krankenlager.

Literatur. ***M. Planck,*** *Rudolf Heinrich H., Rede i. d. phys. Ges. zu Berlin gehalten. Leipzig 1894.* — ***H. Ebert,*** *Heinrich H., Sonderabdr. a. d. Sitzungsber. der physikal.-med. Societät Erlangen, 1894.* — ***W. König,*** *John Tyndall u. Heinrich H., Gedächtnisrede 1895.*

E. Drude.

Heß

G. Heinrich

Geboren 7. August 1802 zu Genf, gestorben 11. Dezember 1850 in Petersburg, wo er Professor an der Universität sowie an der Artillerieschule und am Institut des Bergkorps war. Seine Arbeiten, die der Mineralchemie wie der organischen Chemie angehören und überall den ausgezeichneten Beobachter verraten, sind durchweg in den Berichten der Petersburger Akademie veröffentlicht. Aus diesen einseitigen Publikationen mag sich die eigentümliche Tatsache erklären, daß seine wichtigste Leistung, die theoretisch wie praktisch bedeutungsvolle Erkenntnis und Formulierung des Satzes von der „Konstanz der Wärmesummen" (1840) längere Zeit vergessen war oder anderen zugeschrieben wurde. Durch dieses Prinzip von Heß, das sich später als unmittelbare Konsequenz des Satzes von der Erhaltung der Energie ergab, wird festgestellt, daß die durch einen chemischen Vorgang erzeugte Wärmemenge stets dieselbe ist, einerlei ob der Vorgang auf einmal oder in getrennten Abschnitten verläuft. Ostwald hat zuerst diese Leistung des Begründers der neuen Thermochemie der Vergessenheit entrissen. Ueber die Arbeiten von Heß vgl. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch Band 1 S. 1094.

E. v. Meyer.

Hessel

Johann Friedrich Christian.

Geboren am 27. April 1796 zu Nürnberg; gestorben am 3. Juni 1872 zu Marburg. Er besuchte zunächst die Industrieschule seiner Vaterstadt, wo ihn, obwohl er für den Kaufmannsstand bestimmt war, besonders die Vorträge über Naturgeschichte und Geometrie fesselten. Er absolvierte dann die später aus dieser Schule hervorgegangene Realstudienanstalt mit der Berechtigung zum Uebertritt an eine Universität. In der Folgezeit studierte er in Erlangen (1813) Medizin und promovierte (1817) zu Würzburg in diesem Fache. Danach ging er nach München, wo er zufällig C. C. v. Leonhard kennen lernte, mit dem er 1818 nach Heidelberg übersiedelte. Dort trieb er außer Medizin Chemie und Mineralogie, und zwar besonders Kristallographie. 1821 erwarb er die philosophische Doktorwürde und widmete sich von da an ganz der Mineralogie. 1821 wurde er auch in Heidelberg Privatdozent und in demselben Jahre noch außerordentlicher Professor der Mineralogie und Technologie zu Marburg, wo er 1825 zum ordentlichen Professor ernannt wurde.

Hessel war eigentlich mehr Mathematiker als Mineralog, wie denn auch seine wissenschaftlichen Arbeiten sich hauptsächlich auf den mathematischen Teil der Mineralogie, besonders der Kristallographie, beziehen. Als sein bedeutendstes Werk ist seine „Kristallometrie" (Leipzig 1830) zu nennen. Durch Verbindung der von Haüy geschaffenen Grundlage mit der neuen Weißschen Zonen- und Achsenlehre und dessen Zusammenfassung von Kristallreihen zu 6 großen Gruppen suchte er darin auf mathematischem Wege ein allgemeines Gesetz der Körpergestaltung zu finden und konnte als Erster beweisen, daß es nur 32 Kristallreihen mit gleichen Symmetrieverhältnissen geben könne.

Literatur. ***Justi,*** *Grundlagen zu einer Hessischen Gelehrten Geschichte.* — *Allg. Deutsche Biographie,* **12**, *307.*

K. Spangenberg.

Heterozyklische Verbindungen.

1. Allgemeines: a) Systematik. b) Eigenschaften. c) Gewinnung und Vorkommen. 2. Spezielle Besprechung der hauptsächlichsten heterozyklischen Systeme und ihrer wichtigsten Abkömmlinge: a) Dreiringe. b) Vierringe. c) Fünfringe. d) Sechsgliederige Ringe. e) Sieben- und mehrgliederige Ringe.

1. Allgemeines. 1a) Systematik. Unter heterozyklischen Verbindungen versteht man eine außerordentlich umfangreiche, sehr wichtige Klasse organischer Verbindungen, deren molekularer Aufbau durch einen Atomring gekennzeichnet ist, der, im Gegensatz zu dem für die karbozyklischen Verbindungen charakteristischen, nur aus Kohlenstoff bestehenden Ring, neben diesem Grundstoff noch andere, deshalb als Heteroatome bezeichnete Elemente enthält. Als solche kommen vorwiegend Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Betracht.

Man kennt allerdings auch heterozyklisehe Systeme mit Selen, Phosphor und neuerdings mit Jod, doch können diese wegen geringerer Wichtigkeit hier übergangen werden.

Je nach der Zahl der außer Kohlenstoff in einem Ringgebilde vorhandenen fremden Atomarten spricht man von mono-, di-, tri- usw. heteroatomigen Ringen. Die systematische Einteilung derselben kann nach verschiedenen Prinzipien vorgenommen werden: einerseits nach der Natur und Anzahl der Heteroatome, dergestalt, daß beispielsweise nacheinander die Ringgebilde mit 1, 2, 3 Atomen N, O, S usw., hernach die polyheteroatomigen Ringe abgehandelt werden, oder andererseits nach der Gesamtzahl der ringbildenden Atome. Die erstere Einteilung hat den Nachteil, daß Substanzen von ganz verschiedenem, chemischem Charakter (wie z. B. das fünfgliederige Pyrrol und das sechsgliederige Pyridin, die beide monoheteroatomige Gebilde mit einem Stickstoffatom darstellen) in einer Gruppe zusammentreffen. Es ist deshalb besser, das zweite Einteilungsprinzip zu wählen, denn dann kommen Ringgebilde von analogem, molekularen Bau und deshalb von annähernd gleichem Beständigkeitsgrad im System nebeneinander zu stehen. Man kann eine derartige Gruppierung auch als „Einteilung nach isologen Reihen“ bezeichnen. In den meisten und wichtigsten Gebilden beträgt die Gesamtzahl der Atome 5 oder 6, was damit zusammenhängt, daß solche Ringe, ähnlich wie die entsprechenden Kohlenstoffringe, im allgemeinen am festesten gefügt sind. Drei- und viergliederige Systeme bilden sich viel schwieriger und sind deshalb auch wesentlich unbeständiger. Bei Ringen von mehr als sechs Gliedern scheint die Beständigkeit ebenfalls wieder abzunehmen, wennschon neuerdings Siebenerringe synthetisiert worden sind, die sich immer noch als recht stabil erwiesen haben.

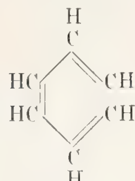
Die Mannigfaltigkeit der heterozyklischen Verbindungen wird noch wesentlich dadurch vergrößert, daß die Heteroringe entweder mit Benzol- oder Naphthalinkernen, oder auch mit anderen Heterozyklen verschweißt sein können. Man spricht dann von kondensierten heterozyklischen Systemen.

Eine Anzahl der wichtigsten heterozyklischen Typen werden in vorliegendem Artikel nur flüchtig gestreift werden, da sie wegen ihrer größeren Bedeutung gesondert abzuhandeln sind (vgl. die Artikel über „Azine, Akridingruppe, Chinolingruppe, Pyridingruppe, Indigogruppe [inkl. Cumaron-, Benzothiophen-, Indazolgruppe], Puringruppe)“. Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß es zahlreiche Verbindungen gibt, die zwar der obigen Definition entsprechen, deren Heteroringsystem indessen so außerordentlich leicht durch einfache Hydrolyse geöffnet wird, daß man sie nur als Pseudoheterozyklika bezeichnen kann. Es sind dies hauptsächlich die Laktone, Laktame, sowie die Anhydride und Imide zweibasischer Säuren. Derartige Substanzen werden bei den durch Wasseraddition aus ihnen hervorgehenden Stammsubstanzen besprochen (vgl. die Artikel „Säuren (organische), Anhydride, Fettsäuren, Ammoniakderivate [δ Säureimide, Laktame]“).

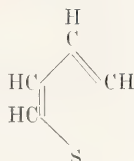
1b) Eigenschaften. Bezüglich der allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der heterozyklischen Verbindungen lassen sich wegen der außerordentlich großen Verschiedenheit der hierher gehörigen Substanzen nur wenige, allgemein gültige Regeln anführen: Auf die relativ große Stabilität fünf- und sechsgliederiger Ringe gegenüber solchen von mehr oder weniger Gliedern ist bereits hingewiesen worden. Interessant ist vor allem die Tatsache, daß gewisse heterozyklische Verbindungen eine außerordentlich weitgehende Aehnlichkeit in physikalischer, weniger in chemischer Hinsicht mit manchen karbozyklischen Substanzen aufweisen. So entspricht das Furan, vor allem aber das Thiophen weitgehend dem Benzol, z. B. hinsichtlich seines Siedepunktes, seines Geruchs usw. Diese merkwürdige Erscheinung — man könnte sie vielleicht als eine Art chemischer Mimicry bezeichnen — ist nicht nur auf die Grundkörper beschränkt, sondern zeigt sich auch noch bei den Derivaten.

So ist z. B. das α-Oxythionaphten rein äußerlich vom α-Naphtol kaum zu unterscheiden. Jene Erscheinung tritt ferner auch beim Vergleich von monoheteroatomigen Ringen mit polyheteroatomigen Ringen zutage, wie das Beispiel des

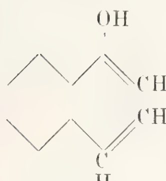
Thiazols lehrt, das sogar bis auf den äußerst charakteristischen Geruch dem Pyridin gleicht.



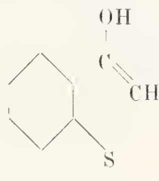
Benzol



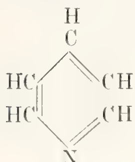
Thiophen



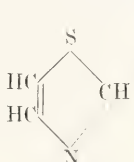
α-Naphtol



α-Oxythionaphten



Pyridin



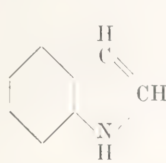
Thiazol

Man hat die Erklärung für diese Tatsachen vermutlich darin zu suchen, daß ein Sauerstoffatom, mehr noch ein Schwefelatom, räumlich der Gruppierung CH = CH im Ringsystem äquivalent ist. Neuerdings hat nämlich v. Braun gezeigt, daß während der Fünferring $(CH_2)_4 = S$ sich außerordentlich glatt bildet, sich der Entstehung des Sechserringes $(CH_2)_5 = S$ beträchtliche Schwierigkeiten entgegenstellen, die ähnlich groß sind wie die bei der Synthese des Siebenerringes $(CH_2)_6 = NH$ auftretenden.

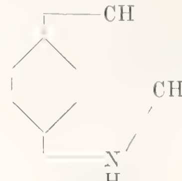
Ein weiterer allgemeiner Erfahrungssatz, der sich beim Studium der heterozyklischen Verbindungen ergeben hat, ist der, daß eine Methingruppe im Ringsystem durch ein N-Atom äquivalent vertreten werden kann, ohne daß die Stabilität der Verbindung dadurch leidet. Diese Vertretung von Kohlenstoff durch Stickstoff bewirkt eine fast regelmäßige Steigerung der Schmelzpunkte.

1c) Gewinnung und Vorkommen. Die meisten heterozyklischen Verbindungen kann man sich durch einen Kondensationsvorgang entstanden denken, die polyzyklischen Heterogebilde speziell durch Ortho-Kondensation geeigneter Benzolderivate. In der Tat beruhen auch die meisten synthetischen Darstellungsmethoden auf solchen Vorgängen.

Eine ganz neue Perspektive auf dem Gebiet kondensierter heterozyklischer Verbindungen eröffnet die jüngst von v. Braun gemachte Beobachtung, daß auch die zwei Parastellungen eines Benzolkerns durch eine Heterobrücke verbunden werden können, so daß ein ganz eigenartiges Ringsystem entsteht. So ist z. B. von ihm ein Para-Indol synthetisiert worden:



Indol

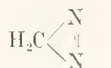


p-Indol

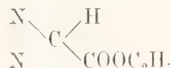
das dem entsprechenden, bisher allein für existenzfähig gehaltenen normalen Indol zum Verwechseln ähnlich ist, ein neuer Beweis für die oft festgestellte große Analogie von Ortho- und Paraverbindungen.

Von den heterozyklischen Substanzen entfällt weitaus die größte Anzahl auf stickstoffhaltige Ringe. Erst dann kommen die sauerstoffhaltigen Verbindungen. Zahlreiche mehr oder weniger komplizierte Naturprodukte gehören hierher, wie die hauptsächlich vom Pyridin derivierenden Pflanzenalkaloide, ferner die wichtigen Purinbasen, gewisse Eiweißspaltprodukte, wie Indol usw. (vgl. die betreffenden Artikel). Schwefelhaltige Ringgebilde scheinen dagegen weder im Pflanzen- noch im Tierreich vorzukommen. Sie sind nur synthetisch zugänglich. Eine wichtige Fundgrube für viele technisch bedeutungsvolle heterozyklische Verbindungen bildet der Steinkohlen-, Holz- und Knochenteer. Sehr viele Heterozyklika werden vor allem auch in der Technik in größtem Maßstabe künstlich dargestellt. So z. B. zahlreiche wichtige Farbstoffe (vgl. den betreffenden Artikel), ferner auch wichtige Heilmittel, wie Antipyrin u. a.

2. **Spezielle Besprechung der hauptsächlichsten heterozyklischen Systeme und ihrer wichtigsten Abkömmlinge.** 2a) Dreiringe. Hierher gehörige relativ beständige Substanzen sind nur in geringer Zahl bekannt. Es seien genannt das Aethylenoxyd $H_2C — CH_2$, eine
$\diagdown O \diagup$
bei 12,5° siedende, aus Aethylenchlorhydrin durch Alkalien entstehende Flüssigkeit, und die sogenannten fetten Diazokörper, die sich vom Diazomethan als Muttersubstanz ableiten.



Diazomethan



Diazoessigester

Ein für synthetische Zwecke besonders wichtiges Derivat desselben ist der Diazoessigester (vgl. den Artikel „Azoverbindungen", S. 747). Hier ist auch auf die Möglichkeit einer anderen Formulierung dieser Diazoderivate hingewiesen, wonach sie gar nicht zu den heterozyklischen Verbindungen zu rechnen sein würden.

2b) Viergliederige Ringe. Monoheteroatomige Systeme liegen vor im Trimethylenoxyd, einer Flüssigkeit vom Siedepunkt 50°, und dem Trimethylenimid, einer starken Base vom Siedepunkt 57°.

$H_2C<\frac{CH_2}{CH_2}>O$ Trimethylenoxyd

$H_2C<\frac{CH_2}{CH_2}>NH$ Trimethylenimid

Polyheteroatomige Substanzen sind die Sauerstoff und Stickstoff als Ringglieder enthaltenden Betaine (I) und die analogen schwefelhaltigen Thetine (II).

$R_3, R_2, R_1 > N - CH_2$ | I | $O - C = O$ — Betaine

$R_2, R_1 > S - CH_2$ | II | $O - C = O$ — Thetine

Sie entsprechen, da sie als innere quarternäre Ammonium- bezw. Sulfoniumsalze aufzufassen sind, vollkommen den β-Laktonen. Das gewöhnliche Betain ist eine in großen Mengen in der Rübenzuckermelasse vorkommende Substanz, die der Formel I entspricht, wenn in dieser für R_1, R_2, R_3 je CH_3 gesetzt wird.

2c) Fünfgliederige Ringe. a) Monoheteroatomige Ringe. Ein besonderes Interesse beanspruchen die einfachsten Verbindungen mit nur einem Heteroatom: Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff. Sie heißen Furfuran, Thiophen und Pyrrol.

HC—CH, HC CH, O — Furfuran
HC—CH, HC CH, S — Thiophen
HC—CH, HC CH, NH — Pyrrol

Sie sind die Muttersubstanzen zahlreicher wichtiger Produkte und entstehen teilweise nach analogen Methoden, da sie, wie aus den obigen Konstitutionsformeln hervorgeht, analogen Bau besitzen. Sie können deshalb verschiedentlich auch ineinander umgewandelt werden. So geben z. B. 1,4-Diketoverbindungen bei der inneren Abspaltung von Wasser Furane, bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid Thiophene, bei der von Ammoniak Pyrrole, wie folgendes Schema lehrt:

$H_2C - C - R$ (O) / $H_2C - C - R'$ (O) ⟶ HC=C(R)(OH) / HC=C(OH)(R')

⟶ $(-H_2O)$ ⟶ HC=C(R), HC=C(R'), >O

⟶ $(-P_2S_5)$ ⟶ HC=C(R), HC=C(R'), >S

⟶ $(+NH_3)$ ⟶ HC=C(R), HC=C(R'), >NH

Die Bezeichnungsweise der Derivate dieser Stammsubstanzen wird so gehandhabt, daß man die beiden neben dem Heteroatom stehenden Kohlenstoffatome mit dem Indices α und α_1, die entfernteren C-Atome mit β und β_1 versieht.

α) Furfurangruppe. Das Furfuran (auch Furan genannt), eine bei 33° siedende Flüssigkeit, ist im Vorlauf des Fichtenholzteers enthalten, ebenso wie sein α-Methylderivat, das sogenannte Sylvan vom Siedepunkt 63°. Ersteres wird auch synthetisch durch Destillation von brenzschleimsaurem Calcium gewonnen. Charakteristisch sind seine Farbenreaktionen mit Isatin und Phenanthrenchinon. Wichtige Derivate des Furans sind die Brenzschleimsäure (α-Furankarbonsäure) vom Schmelzpunkt 134°, die bei der Destillation von Schleimsäure entsteht, vor allem aber deren Aldehyd, das Furfurol, eine bei der Hydrolyse der meisten Kohlehydrate (speziell der Pentosen) entstehende, in ihren Reaktionen dem Benzaldehyd sehr ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 162°.

Furfurol läßt sich außerordentlich leicht nachweisen durch Ueberführung in rote Farbstoffe der Formel:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}>N-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-\underset{H}{C}=\underset{OH}{C}-\underset{H}{C}=N<\begin{matrix}R\\R'\\X\end{matrix}$$

wenn man den Aldehyd mit primären oder sekundären aromatischen Aminen und Mineralsäuren zusammenbringt (Schiffsche Furfurolreaktion zum Nachweis von Pentosanen usw.).

Ein Tetrahydrofuran liegt in dem aus α-δ-Glykolen entstehenden Tetramethylenoxyd vor.

Ein kondensiertes Furan ist das Cumaron, ein anderes das Diphenylenoxyd (vgl. den Artikel „Indigogruppe").

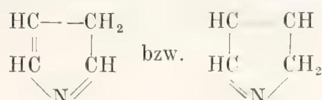
Cumaron (H, C, CH, O) Diphenylenoxyd (O)

β) Thiophengruppe. Thiophen, Siedepunkt 84°, findet sich im Stein- und Braunkohlenteer als Begleiter des Benzols, mit dem es ja außerordentlich große Aehnlichkeit besitzt. Chemisch unterscheidet es sich von ihm durch eine blaue Farbenreaktion, die es beim Zusammentreffen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure gibt (Indopheninreaktion). Thiophen entsteht synthetisch reichlich beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid. Neuerdings ist eine bequeme technische Darstellungsmethode gefunden worden, die im Ueberleiten von Acetylen über erhitzten Pyrit besteht. Methylthiophene heißen Thiotolene und entstehen — außer aus γ-Dikarbonylverbindungen — auch nach denselben Methoden wie homologe Benzole, so z. B. aus Thiophen, Alkylbromid und Aluminiumbromid. Halogen- und amidosubstituierte Thiophene sind ebenfalls bekannt. Das Amidoprodukt heißt auch Thiophenin; es bildet ein hellgelbes, sehr zersetzliches Oel. Ein kondensiertes Thiophen liegt im Thio-

naphten vor, dessen α-Oxyderivat jetzt große technische Bedeutung besitzt (vgl. den Artikel „Indigogruppe").

γ) Pyrrolgruppe. Die Muttersubstanz, das Pyrrol, hat seinen Namen von der Fähigkeit erhalten, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerrot zu färben. Die Pyrrole erscheinen zwar ihrer Formel nach als sekundäre Amine, sie ähneln aber in ihrem Verhalten vielmehr dem Phenol, zumal dann, wenn in β-Stellung keine Substituenten vorhanden sind. Dies gilt ebenfalls für die kondensierten Pyrrole, die Indole.

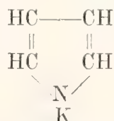
Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß die Pyrrole auch in tautomeren Nebenformen reagieren können:



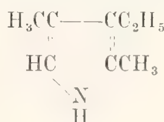
Die in diesen vorhandene CH_2-Gruppe ist, ähnlich wie die Methylengruppe der tautomeren Formen der Phenole, besonders reaktionsfähig. Uebrigens lassen sich die Reaktionen der Pyrrole und Indole vielleicht noch besser in Parallele stellen zu denjenigen primärer Amine, indem die CH_2-Gruppe weitgehend einer NH_2-Gruppe entspricht. Diese Analogie zu den Phenolen und primären Aminenzeigt sich z. B. aufs deutlichste bei der Einwirkung von Salpetersäure, salpetriger Säure, Diazoverbindungen, Aldehyden, Säurechloriden, Halogenen, Chloroform und Alkali usw. Der Angriff dieser Agenzien erfolgt fast stets in β-Stellung.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Pyrrole in wichtigen Beziehungen zu Eiweißkörpern, sowie zum Blut- und Blattfarbstoff stehen.

Das Pyrrol vom Siedepunkt 131° gewinnt man als leicht sich bräunende Flüssigkeit technisch aus Knochenteer, synthetisch ist es zugänglich durch Erhitzen von schleimsaurem Ammon. Durch konzentrierte Säuren verharzt es sehr schnell unter Bildung eines roten Farbstoffs (Pyrrolrot). Ein sehr bemerkenswerter Uebergang vom Pyrrol- zum Pyridinring vollzieht sich beim Erhitzen des Pyrrols mit Chloroform und Natriumäthylat (vgl. den Artikel „Pyridingruppe"). Ein besonders charakteristisches Derivat ist das Pyrrolkalium



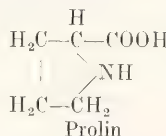
das sich mit Halogenalkylen und Säurechloriden usw. zu n-Pyrrolderivaten umsetzt. C-Alkylpyrrole sind im Steinkohlenteer enthalten und entstehen synthetisch durch Umlagerung der n-alkylierten Produkte. Von ihnen ist am wichtigsten das Hämopyrrol (Siedepunkt 198°) von der vermutlichen Konstitution:



Es ist als Spaltprodukt sowohl aus dem Blutfarbstoff wie aus Chlorophyll erhalten worden, wodurch die Verwandtschaft dieser beiden biochemisch so bedeutungsvollen Substanzen offenkundig wird. Von halogensubstituierten Pyrrolen sei das Tetrajodpyrrol genannt, ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 140°, das unter dem Namen Jodol als geruchloser Jodoformersatz in den Handel kommt. Die Pyrrolkarbonsäuren gleichen den Phenolkarbonsäuren. Sie entstehen durch Oxydation homologer Pyrrole, sowie durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Pyrrolkalium.

Dihydropyrrole heißen auch kurz Pyrroline. Sie gehen durch weitere Reduktion in Tetrahydropyrrole oder Pyrrolidine über, die ausgeprägten Basencharakter besitzen. Letztere können auch als Tetramethylenimine bezeichnet werden.

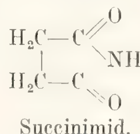
Ein wichtiges Derivat ist das Prolin, die α-Karbonsäure des Pyrrolidins, die in der linksdrehenden Form bei der Hydrolyse zahlreicher Proteine auftritt.



Prolin

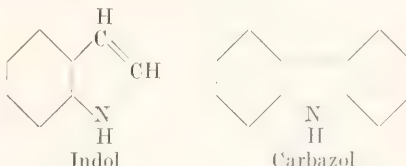
Kompliziertere solche Säuren werden beim Abbau mancher Alkaloide erhalten. So entsteht aus Hygrin die Hygrinsäure (n-Methylpyrrolidin-α-Karbonsäure), aus Tropin bezw. Ecgonin (den Spaltprodukten des Atropins und Cocains) die Tropinsäure, eine n-Methylpyrrolidin-α-α_1-essigkarbonsäure.

Ketopyrrolidine heißen auch Pyrrolidone. Ein α-α_1-Diketopyrrolidin ist z. B. das Succinimid



Succinimid.

Von kondensierten Pyrrolderivaten seien hier kurz angeführt: das Indol (vgl. den Artikel „Indigogruppe") und das Dibenzopyrrol, auch Carbazol genannt.



Indol Carbazol

Carbazol vom Schmelzpunkt 238°, Siedepunkt 351°, kommt in Rohanthrazen vor und hat neuerdings große Bedeutung als Ausgangsmaterial für wertvolle blaue Küpenfarbstoffe erlangt.

2c) Fünfgliederige Ringe. b) Polyheteroatomige Ringe. Hierher gehören im wesentlichen die sogenannten Azole, die als Heteroatome N und O, N und S oder nur N enthalten. Sie lassen sich sämtlich vom Furan, Thiophen und Pyrrol dadurch ableiten, daß man

in diesen Grundkörpern Methingruppen durch N ersetzt. Die Bezeichnungsweise schließt sich im allgemeinen an diese Herleitung an, indem man die Verbindungen, außer durch die von ihren Entdeckern herrührenden Trivialnamen, so kennzeichnet, daß man den Ort, wo der Ersatz von CH durch N stattfindet, durch die Präfixe a, a_1, b und b_1 kenntlich macht. So ist z. B. das Pyrazol von der Konstitution

```
HC———CH

HC     N

   \N
    H
```

als Pyrro-(a)-Monazol zu bezeichnen.

α) Pyrazolgruppe. Sie ist die wichtigste Untergruppe der Azole. Die von der Muttersubstanz (Formel s. oben) sich ableitenden Dihydroderivate heißen abgekürzt Pyrazoline, die Tetrahydroderivate Pyrazolidine. Ketoabkömmlinge dieser Hydroverbindungen werden Pyrazolone oder Pyrazolidone genannt.

```
HC———CH2          H2C———CH2
      |            |     |
N     C=O         HN    C=O

   N                 N
   H                 H
 Pyrazolon        Pyrazolidon
```

Für Substitutionsprodukte bedient man sich des Schemas:

```
(4)HC———CH(3)

(5)HC     N(2)

      N/
      H(1)
```

Die Pyrazolderivate sind bis jetzt nur auf synthetischem Wege erhalten worden. Die wichtigsten Methoden sind die folgenden:

1. Die eigentlichen Pyrazole bilden sich aus Hydrazonen von β-Diketonen resp. β-Ketoaldehyden, durch doppelten Austritt von Wasser

```
R2—C  CH2—C—R3      R2—C—CH2—C—R3
   ||       ||   →                      →
   O        O                  O

 + H2N—NHR1         N—        NHR2

R2—C—CH  C  R3
            |
   N       NR1
```

2. Pyrazolkarbonsäuren entstehen durch Oxydation der homologen Pyrazole oder durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dikarbonsäuren der Acetylenreihe:

```
        H    C—COOR        RCOOC = CCOOR
RCOOC/—N  +  ||       →       |      |
     \ |     C—COOR          HN    CCOOR
       N                          //
                                 N
```

3. Pyrazoline bilden sich außer bei der Reduktion der Pyrazole durch Umlagerung der Hydrazone von α-Olefinaldehyden mit Eisessig:

```
H2C = CH—CH       H2C—CH2—CH
          ||   →   |        ||
HN————————N       RN————————N
|
R
```

Die Pyrazoline zeigen eine charakteristische Farbenreaktion bei der Oxydation mit Chromaten oder Eisenchlorid (Pyrazolinreaktion).

4. Pyrazolone (die desmotrop sind mit den Oxypyrazolen) werden in 3- und 5-Pyrazolone eingeteilt. Sie zählen zu den am meisten durchforschten Pyrazolderivaten. Besonders große technische Bedeutung haben gewisse 5-Pyrazolone. Sie entstehen aus den Hydrazonen von β-Ketoestern durch Alkoholabspaltung. Das typische Beispiel hierfür ist die Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon

```
  C6H5                       C6H5
  N H  OC2H5                 N
      /                     /
N     C = O      →        N     C = O
      |                   ||    |
H3CC— CH2           H3CC — CH2
```

1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon.

Dieses Derivat ist von besonderer Wichtigkeit wegen seiner Fähigkeit, sich in 4-Stellung mit Diazoverbindungen zu wertvollen (Pyrazolonazo-) Farbstoffen zu vereinigen, sodann auch wegen seiner leicht durch einfache Methylierung zu bewirkenden Ueberführung in das hochwichtige Antipyrin, ein treffliches Fieberheilmittel von der Konstitution

```
       C6H5
       N
      / \
H3CN      C = O
   |      |
H3CC——— CH
```

Dieses dient wiederum als Ausgangsmaterial für das Pyramidon oder 4-Dimethylamidoantipyrin, das ebenfalls ein vorzügliches Antipyretikum darstellt.

Kondensierte Pyrazole liegen in den sogenannten Indazolen, die den Indolen entsprechen, vor (vgl. den Artikel „Indigogruppe“).

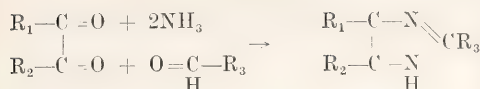
```
                                H
          CH                    C
 / \  /  \\              / \  /  \
           N   bezw.               NH
 \ /  \  /               \ /  \  /
       N                       N
       H
```

Indazol.

β) Imidazolgruppe. Unter Imidazol versteht man das Pyrro-(b)-Monazol, auch Glyoxalin genannt. Es hat die Konstitution:

```
(α) HC—N\
         \\CH(μ)
(β) HC—N/
       H(n)
```

Glyoxaline bilden sich aus o-Diketoverbindungen mit Ammoniak und Aldehyden, z. B.

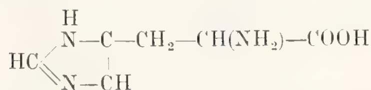


Sie sind stärker basisch als die Pyrazole.

Wichtige Einzelvertreter dieser Gruppe sind 1. Glyoxalin (Imidazol), Schmelzpunkt 90°, Siedepunkt 263°, darstellbar aus Glyoxal, Ammoniak und Formaldehyd. Sein n-Methylderivat steht in Beziehung zu dem Alkaloid Pilocarpin.

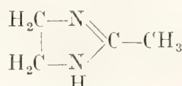
2. Lophin = α-β-μ-Triphenylglyoxalin, Schmelzpunkt 275°, entsteht leicht aus Hydrobenzamid. Es phosphoresziert stark beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge.

3. l-Histidin = β-Glyoxalin-α-amidopropionsäure:



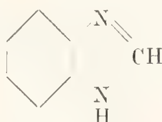
bildet Kristallblätter vom Schmelzpunkt 253° und ist ein wichtiges Spaltprodukt zahlreicher Proteine.

4. Lysidin (μ-Methylglyoxalidin):



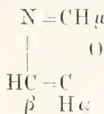
Schmilzt bei 105° und leitet sich von einem hydrierten Imidazol ab. Es wird gewonnen durch Kondensation von Aethylendiamin mit Essigsäure und dient als Gichtmittel.

Kondensierte Glyoxaline liegen in den sogenannten Benzimidazolen vor, von denen zahlreiche Vertreter aus aromatischen o-Diaminen durch Ringschluß mittels Säuren usw. erhältlich sind.



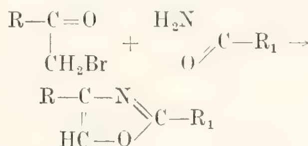
Benzimidazol.

γ) Oxazole (Furo-(b)-Monazole. Sie haben die Konstitution:

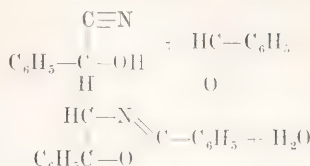


und entstehen

1. aus α-Halogenketonen und Säureamiden, z. B.



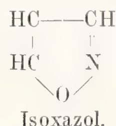
2. aus Aldehydcyanhydrinen und Aldehyden unter Einwirkung von gasförmiger Salzsäure, z. B.



Oxazole sind schwachbasische Substanzen, deren Heteroring leicht gesprengt wird. Die niederen Glieder riechen pyridinartig.

Benzooxazole entstehen leicht durch allerlei Kondensationsvorgänge aus o-Amidophenolen.

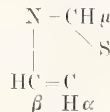
δ) Isoxazole (Furo-(a)-Monazole) sind den Pyrazolen analog konstituiert und werden deshalb nach prinzipiell ähnlichen Methoden wie diese gewonnen.



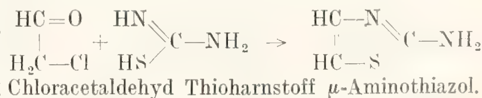
Isoxazol.

Sie entstehen z. B. aus Monoximen von β-Diketonen durch Wasserabspaltung. Analog bilden sich die ausgesprochen sauren Charakter zur Schau tragenden Isoxazolone aus Monoximen und β-Ketoestern.

ε) Thiazole (Thio-(b)-Monazole):

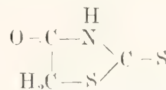


Sie besitzen fast dieselben physikalischen Eigenschaften wie die entsprechenden Pyridinbasen und werden synthetisiert aus Thioamiden (Thioharnstoffen usw.) durch Einwirkung von α-Halogenaldehyden und -ketonen, z. B.



Chloracetaldehyd Thioharnstoff μ-Aminothiazol.

Aus letzterer Verbindung ist durch Entamidierung das Thiazol selbst zu gewinnen. Vom Tetrahydrothiazol leitet sich die sogenannte Rhodaninsäure ab:



welche eine sehr reaktionsfähige Methylengruppe besitzt.

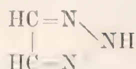
Benzothiazole von der Konstitution



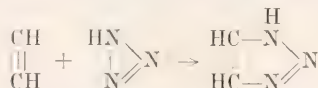
bilden sich leicht aus o-Aminothiophenolen.

ζ) Triazolgruppe. Sie zerfällt wiederum in Pyrro-(a, a_1)-Diazole oder Osotriazole, Pyrro-(a, b)-diazole und eigentliche (symmetrische) Triazole, die ihrerseits wieder in den beiden Formen: Pyrro-(a, b_1)- und (b, b_1)-diazole existieren.

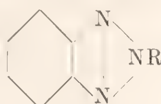
1. Osotriazole:



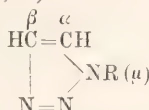
bilden sich durch Kondensation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Acetylen oder durch Umsetzung von Diazomethan mit Halogencyaniden.



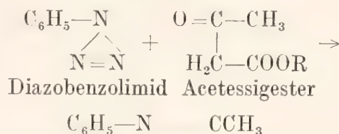
Osotriazole stellen eigenartig narkotisch riechende, unzersetzt destillierende Flüssigkeiten dar. Ihr Imidwasserstoffatom ist durch Metalle ersetzbar. Benzoderivate dieser Muttersubstanz sind die sogenannten Pseudoazimidobenzole



2. Pyrro-(a, b)-diazole:

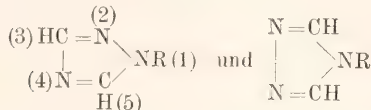


Der Stammkörper ist wegen der vorliegenden eigenartigen Tautomerieverhältnisse identisch mit Osotriazol. Derivate können erzeugt werden aus Estern der Stickstoffwasserstoffsäure und β-Ketonsäureestern bei Gegenwart von Natriumäthylat.



n-Phenyl-α-methyl-Pyrro-(a, b)-diazol-β-karbonsäureester

3. Symmetrische Triazole:

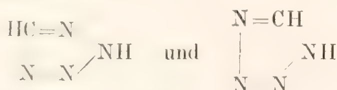


stellen schwache Basen dar, die durch Wasserabspaltung aus Acidylderivaten von Hydrazidinen gewonnen werden können.



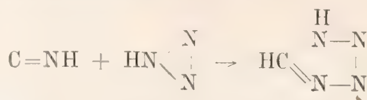
Triazolone (Ketodihydrotriazole) entstehen aus Acetylurethanen und Arylhydrazinen.

η) Tetrazolgruppe. Die Tetrazole sind Pyrrotriazole. Sie lassen sich auf die Muttersubstanzen

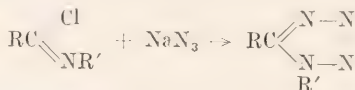


zurückführen und entstehen

1. durch Addition von Blausäurederivaten an Stickstoffwasserstoffsäure:

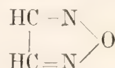


2. durch Umsetzung von Imidchloriden mit Aziden

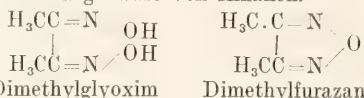


Tetrazole sind sehr beständige, feste Substanzen, die, falls das Imidwasserstoffatom nicht substituiert ist, ausgeprägten Säurecharakter besitzen.

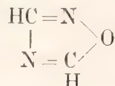
ϑ) Furazane sind Furo-(a, a_1)-diazole:



und entstehen aus Glyoximen durch Wasseraustritt bei Gegenwart von Alkalien.

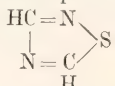


ι) Azoxime sind Furo-(a, b_1)-diazole:



Sie werden aus Amidoximen durch Kondensation mit Karbonsäuren gewonnen.

$\varkappa$) Azosulfime entsprechen der Formel:



und werden analog den Azoximen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoxime erzeugt.

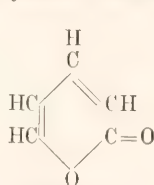
2d) Sechsgliederige Ringsysteme. In diese Gruppe gehören die weitaus wichtigsten aller heterozyklischen Verbindungen. Sie werden deshalb in ausführlicher Weise gesondert behandelt (vgl die Artikel „Azine," „Acridingruppe", „Pyridingruppe", „Chinolingruppe").

Hier sollen nur noch die folgenden wichtigen Typen besprochen werden.

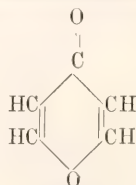
a) Monoheteroatomige Ringe.

α) Pyrongruppe.

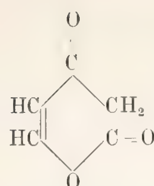
Das Heteroatom ist Sauerstoff. Man unterscheidet α-Pyrone und γ-Pyrone. Erstere sind Laktone von Diolefin-δ-oxykarbonsäuren, letztere Anhydride von Diolefindioxyketonen. Ein α, α'-Pyronon ist das Glutakonsäureanhydrid.



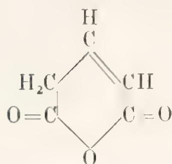
α-Pyron



γ-Pyron



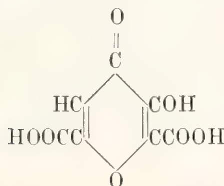
α-γ-Pyronon



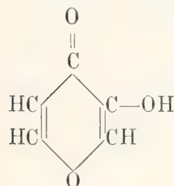
Glutakonsäureanhydrid

α- und γ-Pyrone zeigen vielfach ähnliche Reaktionen: so wird bei beiden der Brückensauerstoff sehr leicht gegen die Imidogruppe ausgetauscht unter Uebergang in Pyridinderivate (vgl. den Artikel „Pyridingruppe“). Dargestellt werden α-Pyrone im allgemeinen durch Kohlendioxydabspaltung aus den zugehörigen Karbonsäuren. So entsteht das α-Pyron (Cumalin) aus Cumalinsäure (α-Pyronkarbonsäure), die ihrerseits aus Aepfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird. Ein 1-Phenyl-α-Pyron findet sich in der sogenannten Cotorinde.

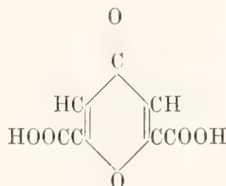
Viel wichtiger sind die γ-Pyrone, einmal deswegen, weil sie die Grundsubstanzen einer Reihe wichtiger, in der Natur vorkommender Verbindungen darstellen, sodann auch deswegen, weil an Vertretern dieser Gruppe in den letzten Jahren grundlegende Studien über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs angestellt wurden. Zu jenen Naturprodukten gehören vor allem die im Opium sich findende Mekonsäure:



eine β-Oxy-γ-pyron-α-α_1-dikarbonsäure, aus der durch Kohlensäureabspaltung schließlich Pyrokomensäure (β-Oxy-γ-pyron) gewonnen werden kann, und die Chelidonsäure (γ-Pyron-α, α_1-dikarbonsäure)

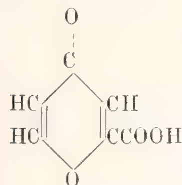


Pyrokomensäure

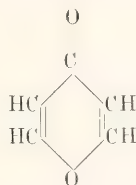


Chelidonsäure.

Die letztgenannte Säure liefert beim Erhitzen zunächst Komansäure und später γ-Pyron selbst.

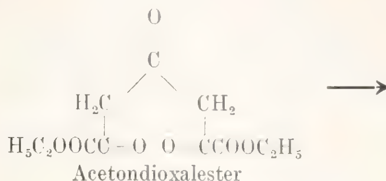


Komansäure

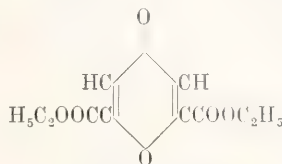


γ-Pyron.

Synthetisch können γ-Pyronderivate aus 1, 3, 5-Triketonen durch Wasserabspaltung erzeugt werden.

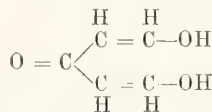


Acetondioxalester

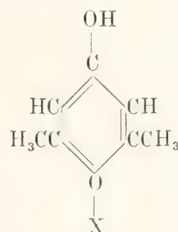


Chelidonsäureester.

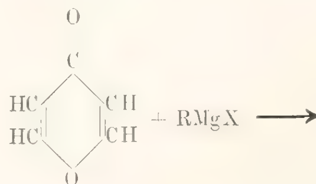
Nach letzterer Methode läßt sich das γ-Pyron und somit auch das γ-Pyridon (γ-Oxypyridin) relativ leicht gewinnen (vgl. den Artikel „Pyridingruppe“). Das γ-Pyron (Pyrokoman) ist eine bei 32° schmelzende, bei 315° siedende Substanz, die sich leicht zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons

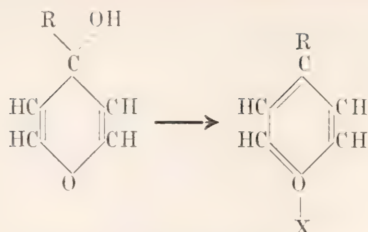


aufspalten läßt. Wichtiger ist das α, α_1-Dimethylpyron (Schmelzpunkt 132°), welches aus Dehydracetsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht. Es ist bekannt durch seine Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu liefern, die man folgendermaßen formulieren kann:

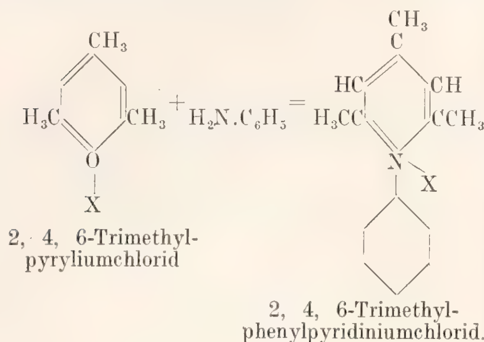


Analoge Oxoniumsalze sind neuerdings auch auf die Weise synthetisiert worden, daß man γ-Pyronderivate mit Grignardschen Verbindungen umsetzte. Es entstehen dabei sogenannte Pyranole, die zu den Oxoniumsalzen im Verhältnis der Pseudobasen stehen, weshalb jene auch durch Einwirkung von Säuren leicht aus diesen hervorgehen.





Man bezeichnet neuerdings derartige Oxoniumsalze als Pyryliumverbindungen. Sie sind isolog mit den Pyridiniumsalzen, in welche sie auch leicht durch Einwirkung von Arylaminen übergehen.

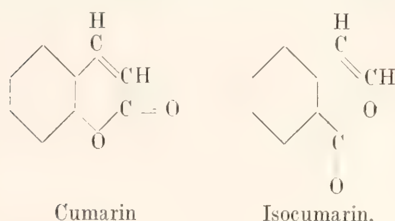


2, 4, 6-Trimethylpyryliumchlorid

2, 4, 6-Trimethylphenylpyridiniumchlorid.

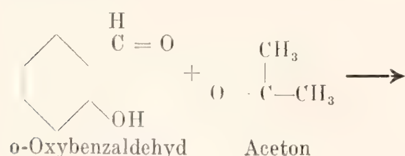
Von einem α-γ-Pyronon leitet sich die bereits erwähnte Dehydracetsäure ab. Sie ist ein 1-Aceto-3-methyl-α-γ-Pyronon und bildet sich beim Kochen von Acetessigester.

Benzoderivate des α-Pyrons sind die sogenannten Cumarine und die Isocumarine

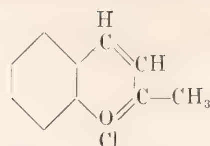


Cumarin Isocumarin.

Nur die letzteren tauschen leicht den zyklisch gebundenen Sauerstoff gegen die Imidogruppe aus unter Uebergang in Isochinolinderivate (vgl. den Artikel „Chinolingruppe“). Abkömmlinge des Cumarins sind die Benzo-α-pyranole, die durch Kondensation von o-Oxybenzaldehyden mit Ketonen bei Gegenwart von Säuren entstehen. Hierbei bilden sich direkt die als Salze der Pyranole aufzufassenden Benzopyryliumverbindungen, die isolog mit Chinoliniumsalzen sind.

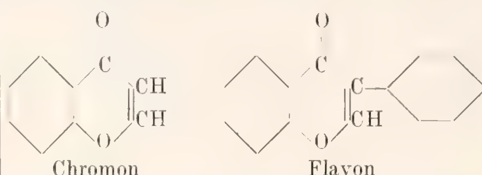


o-Oxybenzaldehyd Aceton



α-Methylbenzopyryliumchlorid

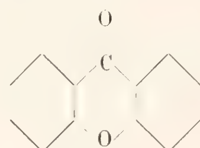
Vom Benzo-γ-Pyron, auch Chromon genannt, leitet sich eine große Gruppe sehr wichtiger, meist gelber Pflanzenfarbstoffe ab, die speziell Oxyderivate des β-Phenylbenzo-γ-Pyrons sind. Letzteres erhielt deswegen den besonderen Namen Flavon.



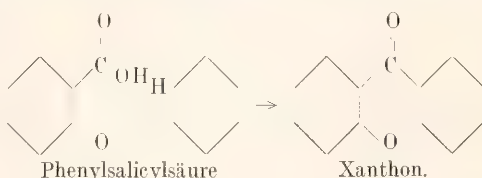
Chromon Flavon

(Näheres darüber im Artikel „Farbstoffe“).

Ein Dibenzo-γ-pyron ist das Xanthon:

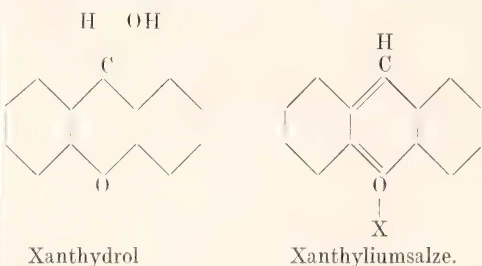


dessen Dioxyderivat, das Euxanthon, das färbende Prinzip des sogenannten Indischgelb bildet. Xanthone können synthetisiert werden durch Wasserabspaltung aus Arylsalicylsäuren:



Phenylsalicylsäure Xanthon.

Die Xanthone lassen sich sehr leicht zu den zugehörigen Alkoholen, den Xanthydrolen reduzieren, welche eine sehr reaktionsfähige Hydroxylgruppe besitzen. Sie sind als die Pseudobasen der intensiv gelben, kräftig fluoreszierenden Xanthyliumsalze aufzufassen.

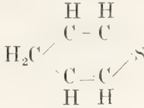


Xanthydrol Xanthyliumsalze.

Wichtige Derivate des Xanthydrols sind die Farbstoffgruppen der Fluoresceine, Pyronine, Rhodamine.

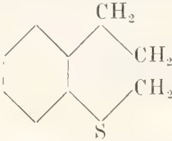
β) Penthiophengruppe. Das Heteroatom ist Schwefel.

Die Muttersubstanz, das eigentliche Penthiophen:

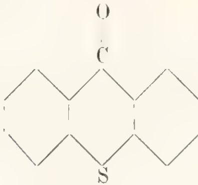


ist noch nicht bekannt. Dagegen ist ein β-Methylpenthiophen aus α-Methylglutarsäure durch Einwirkung von Phosphortrisulfid als gelbes Oel vom Siedepunkt 134° erhalten worden.

Ein hydriertes Benzoderivat des Penthiophens ist das neuerdings synthetisierte Thiochroman:

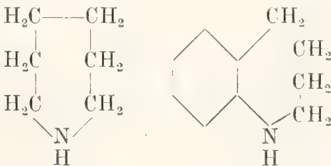


Dibenzoderivate des Penthiophens sind die Thioxanthone:



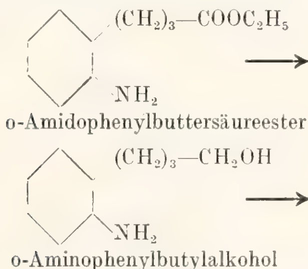
darstellbar aus Phenylthiosalicylsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure.

2 d) Sieben- und mehrgliederige Heteroringe. Auf ihre schwierigere Bildung wurde bereits hingewiesen. Doch sind neuerdings eine Anzahl wichtiger Vertreter siebengliederiger Ringe synthetisiert worden, so das Hexamethylenimin und das Homotetrahydrochinolin.



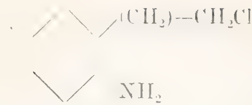
Hexamethylenimin Homotetrahydrochinolin.

Ersteres bildet sich nur in sehr geringer Menge bei der inneren Kondensation von 6-Chlorhexylamin, letzteres relativ gut aus o-(δ-Chlorbutyl)-Anilin, das seinerseits aus o-Aminophenylbuttersäureester durch die nachstehend skizzierte Reaktionsfolge zu gewinnen ist:



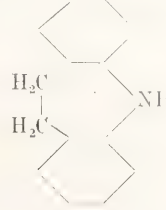
o-Amidophenylbuttersäureester

o-Aminophenylbutylalkohol



o-Aminophenylbutylchlorid

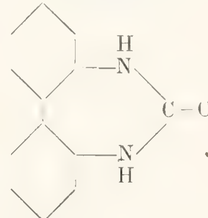
Andere siebengliederige Ringe liegen vor im Imidodibenzyl:



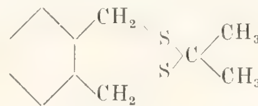
Azodiphenylmethan:



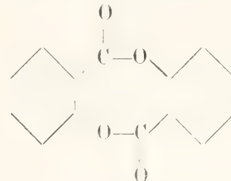
Karbonyl-o, o'-diaminodiphenyl:



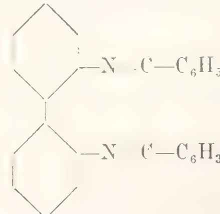
sowie im o-Xylylenmerkaptal des Acetons:



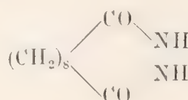
Achtgliederige Ringe kann man annehmen im Disalicylid:



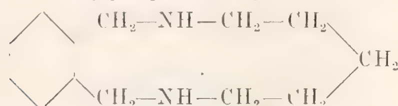
und im Diphenyldiphenchinoxalin:



Ringsysteme mit noch mehr Gliedern sinden sich schließlich beispielsweise im Sebacinsäurehydrazid:



und im o-Xylylenpentamethylendiamin:



Literatur. ***Wedekind,*** *Heterozyklische Verbindungen.* — ***Brühl,*** *Chemie der fünfgliederigen heterozyklischen Systeme.* — ***Derselbe,*** *Chemie der sechsgliederigen heterozyklischen Systeme.* — ***Richter,*** *Organische Chemie. 11. Aufl., Bd. 2.*

W. König.

Heteromorphismus.

Soviel wie Polymorphismus. Vgl. den Artikel „Kristallchemie".

Hexapoden.

Insekten, der durch Verteilung des Körpers in Kopf, Brust und Hinterleib, sowie durch den Besitz von 3 Beinpaaren und zumeist von Flügeln ausgezeichnete Zweig der Gliedertiere. Vgl. die Artikel „Arthropoda" und „Insekten".

Hippokrates.

450 bis 380? v. Chr., der Vater der wissenschaftlichen Medizin zum Unterschied von mehreren gleichnamigen Berufsgenossen als „der Große" bezeichnet, stammte aus Kos, dem jetzigen Stanco, wo er in einer Asklepiadenschule seine fachmäßige Ausbildung erhielt, machte längere Reisen, wobei er als „Periodeut" praktizierte, und endete sein Leben in Larissa. Unter seinem Namen geht eine in Alexandrien etwa ein Jahrhundert später, enzyklopädisch geordnete und redigierte Sammlung von Schriften, die sich auf alle Gebiete der Gesamtmedizin beziehen und über deren Echtheit die Meinungen noch heute weit auseinander gehen. Soviel ist sicher, daß Hippokrates ein vorzüglicher Beobachter, namentlich in allen der sinnlichen Wahrnehmung zugänglichen Gebieten wie z. B. der Chirurgie, und ein verständiger, rationeller, nüchterner, allen schweren Eingriffen abgeneigter Heilkünstler war. Die von ihm gelieferte Beschreibung einzelner Zustände ist meisterhaft, bis vielfach heute noch nicht übertroffen. Auch das Experiment kannte und übte er bereits. Wichtig ist, daß die Grundlage seiner medizinischen Anschauungen eine zeitgemäße Biologie (die alte Empedokleische humorale Elementarqualitätenlehre) bildet. Endlich sind auch seine ethischen Grundsätze (Verhalten des Arztes in seinem Beruf usw.) beachtenswert. Von den zahlreichen Ausgaben des Corpus Hippocraticum seien die griechisch-französische von E. Littré, die deutsche von Fuchs und die wertvolle Anthologie (griechisch-deutsch) von Theodor Beck-Basel genannt.

J. Pagel.

Hirn

Gustav Adolf.

Geboren am 21. August 1815 in Logelbach bei Kolmar, gestorben am 14. Januar 1890 in Kolmar. Ohne einen höheren Bildungsgang durchgemacht zu haben, widmete Hirn sich als Farbentechniker einer Kattunfabrik in Logelbach wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Wärmetheorie. 1850 bestimmte er das Wärmeäquivalent aus den Prozessen der Dampfmaschine, 1858 maß er dasselbe durch Stoß. Er gab 1862 die experimentelle Bestätigung des paradoxen Verhaltens des gestättigten Wasserdampfes und beobachtete 1867 die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten oberhalb ihres normalen Siedepunktes.

Literatur. ***Slaby,*** *John Ericsson und Adolf Hirn, Prometheus 1891.*

E. Drude.

Historische Geologie.

Vgl. den Artikel „Stratigraphie".

Hlasiwetz

Heinrich.

Er wurde am 7. April 1825 zu Reichenberg in Böhmen als Sohn des Apothekers Philipp Hlasiwetz geboren, trat früh in dessen Apotheke, um nach seiner Lehrzeit im Pharmazeutischen Institut der Universität Jena weiterzuarbeiten und sich den Naturwissenschaften zu widmen. Nach Vollendung seines Studiums in Wien und Prag, und nachdem er in Innsbruck als Professor der Chemie 1851 bis 1867 gewirkt hatte, siedelte er nach Wien an die Technische Hochschule über, wo er bis zu seinem Tode am 7. Oktober 1875 mit großem Erfolge tätig war.

Fast alle Experimentaluntersuchungen von

Hlasiwetz gehören dem Gebiete der organischen Chemie an, die er zum Teil in gemeinsamer Arbeit mit trefflichen Schülern, wie Barth, Grabowski, Habermann, Weselsky u. a., durch höchst wertvolle Beiträge zur Kenntnis verschiedenster Stoffe, besonders des Pflanzenreiches, z. B. Glykoside, Harze u. a., bereichert hat. Diese Arbeiten sind in Liebigs Annalen, im Journal f. prakt. Chemie und in den Wiener Akademieberichten veröffentlicht.

Ueber sein Leben und Wirken, das sich auch in ausgezeichneter Weise auf das Gebiet der Musik erstreckt hat, gibt der von seinem Schüler Barth geschriebene Nekrolog Aufschluß (Ber. 9, 1961).

E. v. Meyer.

Hoeven

Jan van der.

Geboren am 9. Februar 1801 in Rotterdam, gestorben am 16. März 1868 in Leiden, studierte daselbst Naturwissenschaft und Medizin, dann in Paris Zoologie und ließ sich nach seiner Promotion in seiner Vaterstadt als praktischer Arzt nieder. 1826 wurde er zum außerordentlichen, 1835 zum ordentlichen Professor der Zoologie in Leiden berufen. Sein Hauptwerk ist das „Handboek der Dierkunde“ (Leiden 1827 bis 1833, 3 Bde., 2. Aufl. das. 1846 bis 1855, deutsch. v. Schlegel, Leipzig 1850 bis 1856 2 Bde.). Er versucht darin unter Beachtung der Systematik die ganze Zoologie physiologisch aufzufassen. Er verband nach Carus, „bei einer äußerst reichen Erfahrung und ausgebreiteter Gelehrsamkeit kritisches Urteil mit naturhistorischem Blick in seltener Weise.“ Seine Schriften sind: Tijdschrift voor natuurlijke Geschiedenis en Physiologie (Revue d'Histoire naturelle et de Physiologie); Leyde 1834 bis 1845, 12 vol.: publiziert zusammen mit de Vriese. Recherches sur l'Histoire naturelle et de l'Anatomie des Limaces; Leyde 1838. Redevoeringen en Verhandelingen, Amsterdam 1846. Deutsch. Berlin 1848. Bijdragen tot de natuurlijke Geschiedenis van den Negerstam. Leyde 1842. Philosophia zoologica. Leyde 1864. Weitere kleinere Schriften sind: Acta de l'Académie Léopold-Charees in den Mémoires de l'Académie des Sciences de Strasbourg und in dem Transactions of the Zoolog. Society of London. In den Verhandlungen der Niederländischen Akademie befindet sich von ihm die Beschreibung des bisher unbekannten Männchens von Nautilus pompilius.

Literatur. ***Carus***, *Geschichte der Zoologie. München 1872. — Nouvelle Biographie générale, Bd.* 23, 24.

W. Harms.

Hoff.

Karl Ernst Adolf von.

Er wurde am 1. November 1771 in Gotha geboren, widmete sich in Jena und Göttingen dem Studium der Rechte und der Naturwissenschaften. Nach Abschluß seiner Studien wurde er in Gotha Beamter der Geheimen Kanzlei, Legationssekretär und 1817 Regierungsbevollmächtigter für die Universität Jena. 1826 übertrug man ihm die Stelle eines Kurators der Sternwarte auf dem Seeberg; 1828 wurde er Direktor des Oberkonsistoriums in Gotha und 1832 Direktor der wissenschaftlichen und Kunstsammlungen. Er starb am 24. Mai 1837 in Gotha.

Seine literarische Tätigkeit begann 1801 mit der Herausgabe eines Magazins für die gesamte Mineralogie und Geologie, von dem aber nur 4 Bände erschienen. Neben zahlreichen wissenschaftlichen Abhandlungen auf dem Gebiete der Mineralogie, Geographie und Meteorologie schrieb er gemeinschaftlich mit Jakobs: der Thüringer Wald (Gotha 1807 bis 1812). Weiter veröffentlichte er: Geognostische Bemerkungen über Karlsbad (Gotha 1810), Gemälde der physischen Beschaffenheit, besonders der Gebirgsformationen von Thüringen (Erfurt 1812). Der „Gothaische Hofkalender“ wurde 1801 bis 1816 von ihm herausgegeben. Seine größte Bedeutung auf geologischem Gebiete liegt darin, daß er einer der ersten war, der entgegen der Katastrophentheorie Cuviers die Ansicht aussprach, daß sich die meisten geologischen Erscheinungen aus den heute um uns stattfindenden Vorgängen erklären lassen, wenn man genügend lange Zeiträume voraussetzt. Diese Anschauung findet sich klargelegt in seinem Werke: Geschichte der durch die Ueberlieferung nachgewiesenen natürlichen Veränderungen der Erdoberfläche (3 Bde., 1822, 1826 und 1834), das ihn zu den hervorragendsten Geologen und Geographen seiner Zeit stellt.

Literatur. ***Otto Reich,*** *Karl Ernst Adolf von Hoff, der Bahnbrecher moderner Geologie. Leipzig 1905. — Allgemeine Deutsche Biographie, Bd.* 12, *S. 564.*

O. Marschall.

Van t'Hoff

Jacobus Henricus.

Geboren am 30. August 1850 in Rotterdam als Sohn eines trefflichen Arztes, der ihm eine ausgezeichnete Erziehung zuteil werden ließ, gestorben zu Berlin am 1. März 1911 hat van t'Hoff durch seine bahnbrechenden Arbeiten im Bereiche der allgemeinen Chemie Wirkungen ausgelöst, wie kaum ein anderer Zeitgenosse. Nachdem er in seinem Heimatlande die Studien in Delft an der Technischen Hochschule begonnen und in Leiden an der Universität fortgesetzt hatte, vollendete er sie in Bonn und Paris, wohin ihn Kekulé und Wurtz zogen. Nach kleineren organisch-chemischen Arbeiten veröffentlichte er von Utrecht aus eine Schrift „La chimie dans l'espace (1874)“, in der er die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entwickelte; fast gleichzeitig war Le Bel in Paris auf ähnliche Gedanken gekommen. Die zu schöner Entfaltung gelangte Stereochemie ist die Frucht der van t'Hoffschen Studien.

Aus seiner Assistentenstellung in Utrecht wurde er nach Amsterdam berufen, wo er die schaffensfreudigste, an wissenschaftlichen Taten reichste Zeit verbrachte (1877 bis 1894). Seit Ende 1895 ist er als Akademiker in Berlin zugleich als Honorarprofessor an der Universität bis zu seinem Tode unermüdlich, mit häufiger Erschöpfung seiner Kräfte, tätig gewesen.

In Amsterdam erschienen 1879 seine „Ansichten über die organische Chemie", ein philosophisch angelegtes, ideenreiches Werk, das aber nicht die Bedeutung erlangte, wie seine 1884 veröffentlichten „Études de dynamique chimique", in denen mehrere höchst wichtige Arbeiten aus der Verwandtschaftslehre enthalten sind. In den folgenden Jahren erschienen drei bahnbrechende Abhandlungen in den Schriften der Schwedischen Akademie, die letzte auch im ersten Band der Zeitschrift für physikalische Chemie. In diesen Arbeiten sind die Grundzüge der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit, dem chemischen Gleichgewicht, der Dissoziation, der Umwandlungstemperatur, der elektromotorischen Kraft der Voltaelemente enthalten. Dazu kam die Ausgestaltung der Lehre von den verdünnten Lösungen, wobei Arrhenius' Anregungen unverkennbar sind, nämlich die Erkenntnis der Beziehungen des osmotischen Druckes zur molekularen Zusammensetzung, als eine Leistung von größter Bedeutung und Tragweite.

Das Jahr 1887 bringt van 't Hoff eine glänzende Berufung nach Leipzig, gleichzeitig die Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie. Um den Meister sammeln sich treffliche Schüler aus Holland und aller Herren Länder.

In Berlin begann er alsbald ein neues Problem zu bearbeiten, die Frage der Staßfurter Salzablagerungen von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus, und diese erfolgreichen Forschungen, die meist in den Berliner Akademieberichten veröffentlicht sind, haben ihn bis ans Lebensende beschäftigt. Zuletzt hoffte er noch eine physiologische Aufgabe, die Bildung organischer Stoffe aus unorganischen in der grünen Pflanze, in Angriff nehmen zu können, jedoch setzte der Tod seinem an wissenschaftlichen Taten überreichen Leben ein Ziel. Die schöne Biographie Ernst Cohens (Leipzig 1912) gibt über sein Leben, seine Persönlichkeit und sein reiches Wirken in erschöpfender Weise Aufschluß. Ein vollständiges Verzeichnis sämtlicher Schriften und Abhandlungen van 't Hoffs ist darin enthalten. Sodann sei auf Ostwalds geist- und lebensvollen Nekrolog, Ber. 44, 2219ff., hingewiesen.

E. v. Meyer.

Hofmann

August Wilhelm von.

Dieser hervorragende Forscher, ausgezeichnete Lehrer, Meister des Wortes, des geschriebenen wie des gesprochenen, ist am 8. April 1818 in Gießen geboren, wo sein Vater als Provinzialbaumeister wirkte, in Berlin am 5. Mai 1892 gestorben, wo er als Nachfolger Mitscherlichs vom Jahre 1865 ab eine ganz außerordentlich erfolgreiche Tätigkeit bis zu seinem Tode entwickelte. Eine ausführliche Würdigung seines Lebens und Wirkens in liebevoller biografischer Schilderung ist in dem Sonderheft der Berichte der Chemischen Gesellschaft, das am 84. Geburtstage Hofmanns herausgegeben wurde, enthalten: „A. W. v. Hofmann, ein Lebensbild von J. Volhard und E. Fischer." Außerdem sei auf die ihm gewidmete schöne Gedächtnisrede F. Tiemanns (Ber. 25, 3377) hingewiesen.

Als Schüler und Assistent Liebigs hat v. Hofmann stets auf die experimentelle Seite chemischen Forschung den größten Nachdruck der gelegt und sich bis in seine letzten Tage die Freude an Laboratoriumsarbeiten bewahrt. Nachdem er nur ein Semester als Privatdozent in Bonn tätig gewesen war, erging an ihn der Ruf nach London an das kurz zuvor gegründete College of Chemistry, dem er schon im Herbst 1845 Folge leistete. Er brachte in den 20 Jahren seines Wirkens dasselbe zu schönster Blüte. Die große Zahl seiner ausgezeichneten Schüler aus der Londoner wie der Berliner Zeit ist der sichtbarste Beweis für seine glänzende Lehrbegabung. Bevor v. Hofmann nach Berlin übersiedelte, war er kurze Zeit in Bonn, ohne dort feste Wurzeln zu schlagen.

Als ausgezeichneter Schriftsteller hat er sich durch seine „Einleitung in die moderne Chemie" und besonders durch vorzügliche Nekrologe auf verstorbene Fachgenossen bekannt gemacht. Es seien die mustergültigen Erinnerungsschriften genannt, die dem Andenken Liebigs, Wöhlers, Wurtz', Dumas', Sellas gewidmet sind.

Seine Experimentaluntersuchungen zeigen ihn als vielseitigen, gedankenreichen Forscher. Die ersten Arbeiten galten dem Anilin, der aus Steinkohlenteer gewonnenen Base; seiner Vorliebe für organische Verbindungen des Stickstoffes ist er sein Leben lang treu geblieben. Kein anderer hat dieses damals noch jungfräuliche Gebiet so bereichert wie er. In ähnlicher Weise begründete und befruchtete er andere Zweige der organischen Chemie. Die entsprechenden phosphorhaltigen Substanzen, ferner Cyan- und Isocyan-Verbindungen, sowie neue Schwefelverbindungen, z. B. Senföle u. a., hat er entdeckt und so klar durchforscht, daß spätere Arbeiten, mit denen seine zahlreichen Schüler sich beschäftigten, nur Ergänzungen der von dem Meister eroberten Gebiete auszuführen hatten. Die große Zahl in Liebigs Annalen, später meist in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichter Untersuchungen ist Legion. Aus der oben genannten Erinnerungsschrift sind sie zu ersehen. Durch Hofmanns Forschungen, welche Stoffe aus dem Teer betrafen, ist mittelbar wie unmittelbar die Teerfarbenindustrie ganz außerordentlich gefördert worden, so daß man sich deren Entwickelung ohne seine Arbeiten nicht vorstellen kann. In die ersten Jahre dieser Industrie fallen seine wichtigen Untersuchungen über Rosanilinfarbstoffe.

Endlich ist eines von ihm zustande gebrachten Werkes zu gedenken, das zur Hebung der chemischen Wissenschaft sehr stark beigetragen hat: der Gründung der Deutschen Chemischen

Gesellschaft in Berlin 1867. 25 Jahre lang hat er als ihr unermüdlicher Führer im Mittelpunkt derselben gestanden.

E. v. Meyer.

Hofmeister

Wilhelm Friedrich Benedikt.

Geboren am 18. Mai 1824 zu Leipzig. Er empfing seine Vorbildung auf der Realschule daselbst und wurde darauf, einer Familientradition gemäß, Kaufmann. Neben seinem Beruf widmete er sich botanischen Studien, deren hervorragende Ergebnisse ihm, der damals Musikalienhändler war, 1863 einen Ruf an die Universität Heidelberg verschafften. Von dort siedelte er 1872 als Nachfolger H. v. Mohls nach Tübingen über, wo er bis zu seinem Tode wirkte. Er starb am 12. Januar 1877 zu Lindenau bei Leipzig. — Hofmeister hat wie kein anderer durch seine entwickelungsgeschichtlichen Untersuchungen Bahnbrechendes geleistet. Er beschrieb als erster die Organisation der Samenanlage, wies auf den Embryosack und das in ihm enthaltene „Keimbläschen" hin und verfolgte Schritt für Schritt die Entstehung des Embryos aus der befruchteten Eizelle. Mit Hilfe derselben, auf die einzelnen Zellen zurückgreifenden Methode, verfolgte er die Entwickelungsgeschichte der Moose und Gefäßkryptogamen und deckte deren Generationswechsel auf; sodann verglich er die Embryologie der höheren Kryptogamen mit der der Coniferen und Angiospermen, bei denen er Spuren desselben Generationswechsels wie bei jenen auffand und deren Staub- und Fruchtblätter er auf die Sporophylle der Gefäßkryptogamen zurückführte. So waren zum ersten Male die entwickelungsgeschichtlichen Zusammenhänge der großen Pflanzengruppen klargelegt und ein Verständnis ihrer genetischen Verwandtschaft ermöglicht. — Von seinen Arbeiten seien hier nur erwähnt: „Die Entstehung des Embryos der Phanerogamen" (Leipzig 1849), „Vergleichende Untersuchungen der Keimung, Entfaltung und Fruchtbildung höherer Kryptogamen" (ebendort 1851, mit 33 Tafeln) und zahlreiche Einzelarbeiten in den Jahrbüchern für wissenschaftliche Botanik und den Abhandlungen der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. In dem in Verbindung mit A. de Bary und J. Sachs herausgegebenen „Handbuch der physiologischen Botanik bearbeitete er „Die Lehre von der Pflanzenzelle" (1867) und eine „Allgemeine Morphologie der Gewächse" (1868). Er hat auch eine Reihe physiologischer Arbeiten verfaßt.

W. Ruhland.

Höhlen.

Als Höhlen bezeichnet man größere Hohlräume im festen Gestein. Seltener sind sie primär in Lavaströmen, bei denen das Innere noch weiter geflossen ist, nachdem die Rinde erstarrt war, oder durch Aufstauung von Schichten bei der Faltung entstanden. Meist sind sie sekundär durch Auswaschung von mehr oder minder löslichen Gesteinen (Gips, Kalk) durch hindurchsickerndes Wasser entstanden. Sie sind nicht selten mit Tropfsteinen (Stalaktiten, Stalagmiten) ausgekleidet und dienen oft Tieren zum Unterschlupf. Auch der vorgeschichtliche Mensch hat häufig Höhlen als Wohnstätten benutzt. Darum sind die Höhlenböden oft reich an Knochenresten, Feuersteinsplittern usw. Berühmt sind die Höhlen im Kalkstein des Karstgebirges mit ihren unterirdischen Wasserläufen und Seen.

Homöomorphismus.

Aehnlichkeit in der Kristallform bei chemisch unähnlichen Körpern. Vgl. den Artikel „Kristallchemie".

Hooke

Robert.

Geboren am 18. Juli 1635 in Freshwater auf der Insel Wight als Sohn eines Pfarrers, gestorben am 3. März 1703 in London. Er studierte in Oxford, wurde Assistent von Boyle, 1662 Experimentator an der neugegründeten Royal Society, später Mitglied und 1678 Sekretär derselben, gleichzeitig Professor der Geometrie am Gresham College in London. Das nach ihm benannte Gesetz über die elastische Dehnung fand er 1660, publizierte es aber erst 1676. Gemeinsam mit Huygens legte er den Eis- und Siedepunkt als Fixpunkte für das Thermometer fest. 1665 unternahm er die erste Untersuchung der Farben dünner Blättchen und gab 1671 die erste Idee einer Wellentheorie der Gravitation, 1678 eine Elastizitätstheorie. Eine Anzahl physikalischer Apparate verdanken ihm ihre Entstehung, so ein zusammenlegbares Mikroskop-Okular, ein selbstregistrierender Regenmesser, die Kreisteilmaschine und die Zahnradsirene.

E. Drude.

Hooker

Sir Joseph Dalton.

Geboren am 30. Juni 1817 in Halesworth (Suffolk) als Sohn von William Hooker. Er studierte in Glasgow und promovierte 1839 zum Doktor der Medizin. Darauf schloß er sich

als Arzt und Botaniker der antarktischen Expedition der Schiffe Erebus und Terror unter James Ross an und lernte so in den Jahren 1840 bis 1843 die Vegetation von Neu-Seeland, Australien, Kerguelen, Feuerland und den Falklands-Inseln kennen. Nach seiner Rückkehr trat er 1845 als Botaniker in den Dienst der englischen Geological Survey, verließ jedoch schon 1847 im Auftrage der Regierung England, um das nördliche Indien 3 Jahre lang botanisch zu durchforschen. 1855 wurde er Assistent-Direktor bei seinem Vater und, nach dessen Tode, 1865 Direktor von Kew, dessen wissenschaftliche und ökonomische Sammlungen und Einrichtungen unter ihm eine großartige Weiterentwickelung erfuhren. 1885 gab er seine Stellung auf und zog sich auf seinen Landsitz nach Sunningdale zurück, wo er am 10. Dezember 1911 starb. — Hooker hat als erster die Entwickelungsgeschichte einzelner Florengebiete darzustellen versucht, wozu ihn besonders die Bearbeitung der Sammlungen Ch. Darwins von den Galapagosinseln anregte. Dasselbe Bestreben tritt z. B. in seinem Werk über die Flora Tasmaniens, die arktische Flora usw. zutage, wobei vor allem die geologischen Verhältnisse, die Verbreitungsmöglichkeiten der Pflanze, ihr Verhältnis zu den bestäubenden Insekten usw. berücksichtigt wurden. Von seinen größeren Werken seien nur erwähnt: die Flora antarctica (1844 bis 1847), die Floren von Neuseeland (1853 bis 1855), Tasmanien (1860 und 1863), die Niger-Flora (1849), und vor allem sein Hauptwerk, die „Flora of British India“ (7 Bde., 1872 bis 1897), und die „Genera plantarum“ (1865 bis 1893, mit Bentham). Er gab ferner das „Botanical Magazine“ und die „Icones plantarum“ heraus.

Literatur. *Engler in Ber. d. Deutsch. Bot. Gesellsch.*, 30, *S. (87) bis (94).*

W. Ruhland.

Hooker
Sir William Jackson.

Geboren am 6. Juli 1785 in Norwich. Er studierte Naturgeschichte, besonders Botanik und machte 1809 seine erste botanische Reise nach Island, deren Sammlungen mit dem Schiff auf der Heimreise verbrannte. 1814 bereiste er Frankreich, die Schweiz und Norditalien. 1820 wurde er Professor der Botanik in Glasgow und 1841 Direktor der Königlichen Gärten in Kew, die unter seiner Leitung einen außerordentlichen Aufschwung nahmen. Auf seine Anregung gingen zahlreiche botanische Sammelreisenden in überseeische Länder und wurden koloniale botanische Gärten gegründet. Hierdurch und durch zahlreiche eigene wissenschaftliche Arbeiten hat er die floristische und systematische Botanik mächtig gefördert. Von seinen Werken seien erwähnt seine Floren von Schottland (London 1821), von Nordamerika (London 1833 bis 1840, 2 Bde.), die „Exotic Flora“ (Edinburg 1823 bis 1827, 3 Bde.), die „British Flora Cryptogamica“ (1833), die „Genera from the British Flora“ (1830) usw., ferner die „Icones plantarum“ (1837 bis 1854, 10 Bde.), die „Species Filicum“ (1846 bis 1864, 5 Bde.) und zahlreiche andere Arbeiten über Farne, Moose, Orchideen, Sammlungen von anderen Reisenden usw. Er redigierte auch seit 1834 das weltbekannte „Botanical Magazine“ und andere Zeitschriften. Er starb in Kew am 12. August 1865.

Literatur. *Joseph Hooker in Annals of Botany, Bd.* 16, *1902.*

W. Ruhland.

Hoppe-Seyler
Ernst Felix Immanuel.

1825 bis 1895 seit 1872 Ordinarius der physiologischen Chemie an der Universität Straßburg i. E. Er stammte aus Freiburg i. B., studierte an mehreren Universitäten, zuletzt in Berlin, wo er 1850 promovierte, praktizierte hier auch einige Jahre, übernahm 1854 die Stellung als Pathologischer Prosektor in Greifswald, habilitierte sich daselbst, wurde 1856 Assistent am Pathologischen Institut von Virchow für die Chemische Abteilung, seit 1860 als Extraordinarius und ging 1861 als Ordinarius der angewandten Chemie nach Tübingen. Er gehört zu den Begründern der neueren physiologischen Chemie, um die er sich als Lehrer und Forscher, sowie als Haupt einer besonderen Schule verdient gemacht hat. Zu den hauptsächlichsten seiner zahlreichen Arbeiten gehören die über die Eigenschaften der Blutfarbstoffe, Eiweißstoffe, Gärungen, Aktivierung des Sauerstoffs, Bestandteile des Protoplasmas, ferner im einzelnen namentlich zur Chemie der Zelle und Eiweißkörper (Vitellin; Jchthin; Globulin; Albumin). U. a. hat er die Bedeutung des Hämoglobins für die innere Atmung, den Zusammenhang der Blutfarbstoffe mit dem Lecithin nachgewiesen, ferner das Nuclein in den Blutkörperchen sowie das Hämochromogen. Von ihm rühren her Methoden zur Analyse des Hämoglobins, zur Untersuchung seiner Spaltungsprodukte und Darlegung der Beziehungen zwischen roten Blutkörperchen und Gallenfarbstoffen. Wichtig sind ferner seine Studien über die Bedeutung des Cholesterins und der Fette in den Zellen. Er ist Verfasser eines großen, öfter aufgelegten Handbuchs der physiologisch-pathologisch-chemischen Analysen und Herausgeber der „Zeitschrift für physiologische Chemie“.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Pagel.*

J. Pagel.

Horae.

Der bergmännische Kompaß wird in 2×12 Stunden geteilt und zwar von Nord über Ost in Süd und von Süd über West nach Nord. 1 Stunde bedeutet also 15^0. Die Nord-Südlinie ist hora 12, die Ost-

Westlinie hora 6, die Nordost-Südwestlinie hora 3 und die Südost-Nordwestlinie hora 9. (Vgl. den Artikel „Streichen der Schichten".)

Hornitos.

Schlackenkegel auf Lavaströmen. Vgl. den Artikel „Vulkanismus".

Horst.

Eine Art von Schollengebirgen. Vgl. den Artikel „Gebirgsbau".

Huggins

Sir William.

Geboren am 7. Februar 1824 in London, gestorben 1910. Er errichtete 1856 auf dem Tulse Hill zu London ein Observatorium. Huggins ist eine Autorität auf dem Gebiet der Spektralanalyse. Er unternahm 1864 Untersuchungen über die Spektren der Elemente; 1868 beobachtete er zum erstenmal eine Linienverschiebung durch Dopplereffekt im Spektrum des Sirius und wandte das Dopplersche Prinzip auf andere Himmelskörper an. Er lieferte den Nachweis, daß Nebelflecken Gasspektren zeigen.

E. Drude.

Hughes

David Edwin.

Geboren am 16. Mai 1831 in London, gestorben am 22. Januar 1900 daselbst. Er ging 1838 nach Virginia, wurde 1850 Professor der Musik und bald darauf auch der Naturwissenschaften in Barndstown in Kentucky. 1853 siedelte er nach Bowlinggreen über, um sich ganz der Konstruktion des Typendrucktelegraphen zu widmen, die 1855 abgeschlossen war. Er ging darauf nach London, erfand 1878 das Mikrophon — das 1877 ebenfalls von Berliner konstruiert worden war — und machte es praktisch nutzbar. 1879 konstruierte er die Induktionswage.

E. Drude.

Humboldt

Friedrich Heinrich Alexander Freiherr von.

Geboren am 14. September 1769 in Berlin, gestorben am 6. Mai 1859 daselbst. Studierte W.-S. 1787/88 in Frankfurt a/O., darauf in Berlin und 1789 in Göttingen, wo er u. a. die Vorträge von Blumenbach, Gmelin, Lichtenberg hörte. Von hier unternahm er auch häufige Ausflüge in die weitere Umgebung, als deren Frucht die Schrift „Ueber die Basalte am Rhein", nebst Untersuchungen über Syenit und Basanit der Alten (Braunschweig 1790) erschien. 1790 unternahm er Reisen nach Belgien, Holland, Frankreich und besuchte nach seiner Rückkehr die Handelsschule in Hamburg. 1791 bezog er die Bergakademie in Freiberg, wo er bei Werner hörte und in engen Verkehr mit L. v. Buch trat. Er gab hier auch die „Flora subterranea Fribergensis et aphorismi ex physiologia chemica plantarum" (Berlin 1793, deutsch Leipzig 1794) heraus. 1792 wurde er Assessor im Bergdepartement und bald Oberbergmeister in den fränkischen Fürstentümern. Er vermehrte hier das Material zu seinem 1792 erschienenen Werkes „Ueber die gereizte Muskel- und Nervenfaser, nebst Vermutungen über den chemischen Prozeß des Lebens in der Tier- und Pflanzenwelt" (Berlin 1797 bis 99 2 Bde.).

Schon 1797 gab er seine Stelle auf, um sich ganz der Naturwissenschaft zu widmen; er ging auf 3 Monate nach Jena, wo er mit Goethe und Schiller in Verkehr trat. Bedeutungsvoll wurde für ihn eine Reise nach Spanien, 1798/99, wohin er mit dem Pariser Botaniker Aimé Bonpland ging und wo er die Erlaubnis zur Bereisung des noch unerforschten spanischen Amerikas erhielt. 1799 schifft er sich mit Bonpland ein, besuchte Teneriffa und durchforschte dann Venezuela und das Orinokogebiet. 1800 ging er nach Cuba und 1801 nach Cartagena und dem Plateau von Bogotá. Am 23. Juni 1802 bestieg Humboldt den Chimborazo und erreichte, wenn auch nicht den Gipfel, so doch die größte von Menschen erreichte Höhe von 5810 m. Humboldt wandte sich darauf nach Mexiko, wo er ein Jahr weilte; ging dann nach Havana, Philadelphia und Washington und schiffte sich 1804 wieder nach Europa ein. Er ging zunächst nach Paris, wo ihn besonders gasanalytische Untersuchungen mit Gay-Lussac beschäftigte. 1805 kehrte er zeitweilig nach Berlin zurück; nach mehreren Reisen nach Frankreich, Italien usw., hielt er 1827 in der Universität und in der Singakademie seine berühmten Vorlesungen über die physische Weltbeschreibung.

Nicht lange hielt es ihn in Berlin, schon 1829 unternahm er mit Ehrenberg und G. Rose eine reich ausgestattete russische Expedition nach dem Ural und Altai und dem Kaspischen Meer. Nach seiner Rückkehr wurde er mit mehreren politischen Missionen im Ausland betraut. Durch sein hohes Ansehen gelang es ihm in Verbindung mit Gaus eine Organisation von magnetischen Beobachtungsstationen zu schaffen, die die Vorläufer unserer heutigen meteorologischen Stationen darstellen. Sein ständiger Aufenthalt blieb von nun an Berlin, wo er insbesondere seinen Studien und dem Entwurf seines „Kosmos, Entwurf einer physischen Weltbeschreibung" lebte.

Humboldt war ein Polyhistor im besten Sinne; seine Kenntnisse erstreckten sich über alle Disziplinen der Naturwissenschaft. Aber dieser staunenswerte Universalismus wurde für ihn nur die Quelle zu weiteren hohen Leistungen, die in seinem Kosmos gipfeln. Er versucht hier die Erscheinungen der körperlichen Dinge im allgemeinen Zusammenhang, die Natur als ein durch innere Kraft bewegtes und belebtes Ganze aufzufassen. Der Kosmos stellt gleichsam eine säkuläre Zusammenfassung der gesamten Naturwissenschaften dar.

Während seines fast 20 jährigen Aufenthaltes in Paris schritt er zur Bearbeitung seines amerikanischen Reisewerkes, für das die tüchtigsten Kräfte (Oltmanns, Knuth, Cuvier, Latreille, Valenciennes, Gay-Lussac, Thénard, Vauquelin u. a.) zur Mitarbeit gewonnen wurden. Die Gesamtausgabe in 30 Bänden (20 in Folio, 11 in Quart, sind in 6 Abteilungen geteilt und haben den Titel Voyage aux régions équinoxiales du nouveau continent fait en 1799—1804.

Die einzelnen Abteilungen sind: 1. Relation historique (unvollendet). Paris 1811 bis 1829, deutsch v. Hauff, Stuttgart 1859, 4 Bde. Recueil d'observations de zoologie et d'anatomie comparée (1805 bis 1832, 2 Bde.). 3. Essai politique sur la royaume de la Nouvelle Espagne. Paris 1881, 5 Bde. Deutsch. Stuttgart 1809 bis 1814. 5 Bde. 4. Observations astronomiques, opérations trigonométriques et mesures barométriques, redigées, et calculées par Jabbo Oltmanns. Paris 1808 bis 1810. 2 Bde. 5. Physique générals et géologie: essai sur la géographie des plantes, accamp. d'un tableau. Paris 1807. Deutsch. Stuttgart 1807. 6. Plantes équinoxiales, rédigées par A. Bonpland, Paris 1809 bis 1818. 2 Bde. nebst anderen botanischen Spezialwerken. Die asiatische Reise behandeln: Fragments de géologie et de climatologie asiatiques. Paris 1832. 2 Bde. Reise nach dem Ural, den Altai und dem kaspischen Meer mit Ehrenberg und Rose. Berlin 1837 bis 1842. 2 Bde. Gesammelte Werke von Humbold. Stuttgart 1889, 12 Bde.

Die Zoologie verdankt Humboldt zwar keinen bedeutenden Zuwachs an neuen Formen, doch sind seiner Schilderungen des Tierlebens musterhaft. Besonders gewann durch ihn die wissenschaftliche Behandlung der Tiergeographie, dadurch, daß er das Vorkommen der Arten in Beziehung zu den gesamten Naturverhältnissen brachte.

Literatur. ***Bruhns***, *Alexander von Humboldt, eine wissenschaftliche Biographie.* 3 *Bde. Leipzig 1872.* — ***S. Günther,*** *Biographie in der Sammlung „Geisteshelden". Bd.* 39. *Berlin 1901.* — *Allgem. deutsche Biographie, Bd.* 13, *1881.*

W. Harms.

Hunter

John.

Geboren am 13. Februar 1728 in Long Calderwood, Lanarkshire, gestorben am 16. Oktober 1793 in London, erlernte den praktischen Teil der anatomischen Wissenschaft bei seinem Bruder William in London. 1755 wurde er in Oxford immatrikuliert, wo er sich indessen nicht lange wohlfühlte, er selbst sagte: „they wanted to make an old woman of me, or that I should stuff Latin and Greek at the university". Schon im nächsten Jahre unterstützt er seinen Bruder wieder im anatomischen Unterricht und Praxis. 1760 wurde er Stabschirurg und nahm an einer Expedition Keppels nach Belle-Isle und 1762 an dem spanischen Feldzuge teil, wo er seine Kenntnisse der menschlichen Anatomie wesentlich erweiterte; dort studierte er auch die Physiologie der überwinternden Tiere. Nach London zurückgekehrt, praktizierte er als Wundarzt und eröffnete eine private Unterrichtsklasse für Anatomie und Chirurgie. Nebenbei aber trieb er mit nie erlahmendem Eifer vergleichende Anatomie und Physiologie, zu welchem Zwecke er erst ein Stück Land erwarb, wo er in aller Ruhe arbeiten und lebende Tiere halten und beobachten konnte. 1768 wurde er dirigierender Arzt am St. Georgshospital, 1776 Wundarzt des Königs, 1786 zweiter und 1790 erster Generalchirurg der Armee und Generalinspektor der Militärhospitäler und 1792 Vizepräsident des neuerrichteten Tierarzneikollegiums in London. Die Royal Society ernannte ihn 1767 zu ihrem Mitgliede auf Grund einer Arbeit über die Sirenen von Südkarolina.

Er brachte im Laufe der Jahre eine große anatomische Sammlung zusammen, die später von der Regierung angekauft wurde. Sie wurde dem königlichen Kollegium der Wundärzte überlassen, in welchem jährlich eine Gedächtnisrede auf Hunter (Hunterian oration) gehalten wird.

Sein Museum ist auch jetzt noch eines der größten und am meisten nach vergleichend-physiologischen Prinzipien angelegte Sammlung der Welt. Wie John Hunter zu seiner Zeit wohl den größten Ueberblick über die Zootomie besaß, so tritt uns auch in seiner Schöpfung die Organisation der gesamten Tierwelt nach den Funktionen elementarster Art entgegen. Mit Monro machte er gleichzeitig die Entdeckung der Pneumatizität der Vogelknochen und des Zusammenhangs ihrer Lufträume mit den Lungen.

Bei Hunter drehte sich alles um die Funktion. Er teilte die Organe ein in die, welche die Erhaltung des Individuums, die, welche der Erhaltung der Art und die, welche den Verkehr mit der Außenwelt vermitteln. Dementsprechend ordnete er die zootomischen Tatsachen nicht nach den Verwandtschaftsverhältnissen der Tiere, sondern nach funktioneller Bedeutung ihrer Organe.

Seine bemerkenswertesten Schriften sind: Natural history of the human teeth, 2 Bde., 1771 bis 1778. On the venereae disease, 1786. A treatise on the blood, inflammation and gunshot wounds, 1794, deutsch von Hebenstreit, Leipzig 1797.

Aus seinem Nachlaß von R. Owen: Essays and observations on natural history, anatomy, physiology etc., 2 Bde., 1801.

Literatur. ***J. Adams,*** *Memoirs of the life and doctrine of late John H. London 1818. — Gesamtausgabe seiner Schriften von Palmer. 4 Bde. London 1838, und Biographie von Drewy Otley.*

W. Harms.

Hut.

Als „eiserner Hut" wird bei Erzgängen, welche Kiese führen, insbesondere bei den Silbererzgängen, der oberste Teil des Ganges bezeichnet, der infolge Verwitterung besonders reich an Rot- und Brauneisenerz ist. Darunter befindet sich dann das gediegene Silber und in noch größerer Tiefe die geschwefelten Silbererze. Vgl. den Artikel „Erzlagerstätten".

Huxley

Thomas Henry.

Geboren am 4. Mai 1825 in Ealing, gestorben am 29. Juni 1895 in Eastbourne, beschäftigte sich zuerst von 1844 an mit der Medizin bei seinem Schwager Dr. J. G. Scott, der ihn für die menschliche Anatomie interessierte. 1842 wurde er an der Universität in London immatrikuliert und erhielt 1845 den Grad eines M. B. Im selben Jahre entdeckte er die nach ihm benannte Zellschicht in dem Haarfollikel. Nachdem er 1846 seine Befähigung zum Praktizieren nachgewiesen hatte, trat er in den Dienst der Marine und machte als Assistenzarzt vom H. M. S. „Rattlesnake" eine Reise, die ihn von 1846 bis 1850 nach Australien und Great Barrier Reef führte. Er hatte Gelegenheit auf dieser Reise ein reiches Material von Hydrozoen, Mollusken und Tunicaten, wie überhaupt niedere Meerestiere, die das Thema seiner ersten zoologischen Arbeit bildeten, zu sammeln. In seiner Arbeit über die Medusen erkannte er ihre Zusammensetzung aus nur zwei Zellagen, und verglich sie mit den beiden embryonalen Schichten, Ectoderm und Entoderm, die von Pander und v. Baer gefunden waren. Er legte so den Grund für die Gastraeatheorie Haeckels und Ray Lankasters.

Mangels Entgegenkommen von seiten seiner vorgesetzten Behörde verließ er 1854 den Marinedienst und erhielt einen Lehrauftrag für Naturgeschichte an der Royal School of Mines.

Der Einfluß, den 1859 die Origin of Species von Darwin auf ihn ausübte, war von grundlegender Bedeutung für seine weitere Entwickelung. Er ist in der Folge das für England geworden, was Haeckel für Deutschland war, beide haben die Ideen Darwins der gebildeten Welt nahegebracht. Er selbst nannte sich der Generalagent Darwins. Besonders war es noch nötig, die Abstammung des Menschen näher zu begründen und mit der Theorie von Darwin in Einklang zu bringen. Huxley hat sich unablässiglich bemüht, namentlich Owens Einwände zu widerlegen. Sein Hauptwerk über diesen Gegenstand ist: Zoological Evidence as to Mans Place in Nature" (1863 Collect. Essays. Vol. VII.) neben vielen anderen mehr oder weniger populären Schriften. Trotz seiner regen Tätigkeit auf dem Gebiete der Popularisation der Naturwissenschaft fand er dennoch Zeit für seine Lehrtätigkeit. Er war von 1863 bis 1869 Hunterian Professor an der Royal college of Surgeons und Fallerian Professor an Royal Institution von 1863 bis 1867, daneben war er ein sehr tätiges Mitglied der Royal, Zoological und Ethnological Society.

Aber auch seine rein wissenschaftlichen Arbeiten sind sehr zahlreich in dieser Zeit. So sein Essay on the Classification of Devonian Fishes. 1861. In the Classification of Animals und On the Vertebrate Skull 1863. Manual of the Comparative Anatomy of Vertebrates Animals 1871.

Besonders sind seine Elementary lessons in Physiology 1866 sehr geschätzt worden und haben 30 Auflagen erlebt.

In den Jahren von 1870 bis 1885 setzt noch eine reiche Periode intensiv wissenschaftlicher Tätigkeit ein; besonders waren es philosophische Probleme, die ihn jetzt beschäftigten; worauf ihn Krankheit zwang, sich fast vollständig zurückzuziehen.

Im Jahre 1872 als die School of Mines in ein größeres Gebäude übersiedelte, konnte er seinen Lieblingsplan verwirklichen, jedem Studenten die Möglichkeit zu geben auf einem Laboratoriumsplatze für sich zu arbeiten, ein Erfordernis, das uns heute als selbstverständlich gilt. Den Plan für diese Kurse geben die 1875 erschienenen „Elementary Biology" wieder.

Von 1870 bis 1872 war er Mitglied der ersten Schulbehörde in London, und konnte so großen Einfluß auf die Ausgestaltung des elementaren Unterrichts in seinem Sinne nehmen. Auch auf den wissenschaftlichen Unterricht hat er durch seine Stellung als Mitglied der Königlichen Kommission für Förderung des wissenschaftlichen Unterrichts (1870 bis 1875) in grundlegender Weise eingewirkt.

Ihm ist geradezu die Methodik des biologischen Universitätsunterrichts in England zu danken. In praktischer Weise war er 1880 bis 1885 als Fischereiinspektor tätig. Zu erwähnen wäre noch, daß er in den fünfziger Jahren eine Schädeltheorie und seine Lehre von dem Architypus der Form aufstellte. Er hat auch zuerst die Abstammung der Vögel von den Reptilien vertreten und beide Klassen zu den Sauropsiden zusammengezogen.

Nach anderen Ehrungen wurde er 1892 zum Mitglied des geheimen Rates ernannt; jedoch hat sich Huxley nie viel aus diesen äußeren Ehrungen gemacht. Das von Huxley erstrebte kann am besten mit seinen eigenen Worten wiedergegeben werden, to promote the increase of natural knowledge and to further the application of scientific methods of investigation to all the problems of life to the best of my ability, in the conviction which has grown with my growth and strengthened with my strength, that there is no alteration for the sufferings of mankind except veracity of thought and action, and the resolute facing of the world as it is when the garment of make-believe, by which pious hands have hidden its uglier features, is stripped off."

Seine Werke sind gesammelt in Collected Essays. 9 Bde. 1893 bis 1894. Eine Ausgabe seiner wissenschaftlichen Werke haben Sir Michael Foster und Ray Lankester in 4 Bd. besorgt.

Literatur. *Life and Letters of T. H. Huxley, by his son Leonard Huxley. 2 vols 1900. — Dictionary of National Biography. Supl. Vol. III. London 1901.*

W. Harms.

Huygens

Christian.

Geboren am 14. April 1629, im Haag, gestorben am 8. Juni 1695 ebenda. Durch seinen Vater erhielt er den ersten Unterricht in Mathematik und Mechanik, studierte dann in Leiden und Breda vorzugsweise Jura, unternahm 1649 große Reisen nach Deutschland, Frankreich, England. 1666 wurde er Mitglied der Pariser Akademie und lebte bis 1681 in Paris, dann kehrte er in seine Vaterstadt zurück. Huygens ist sowohl als Physiker, wie als Astronom und mechanischer Erfinder bedeutend gewesen. Die Physik verdankt ihm in erster Linie die Aufstellung der Wellentheorie des Lichts, deren allgemeine Grundlagen er 1678 der Pariser Akademie vorlegte, nachdem er schon ein Jahr früher die Gesetze der Reflexion und Brechung daraus abgeleitet hatte; er beobachtete die Polarisation des Lichts bei Doppelbrechung 1688 und stellte 1690 das Prinzip der Wellenausbreitung auf, als Huygenssches Prinzip bekannt, wohingegen das Huygenssche Theorem das Gleichgewicht schwimmender Körper betrifft. Von weittragender Bedeutung war ferner die Einführung des Pendels für Uhren 1658, die er 1674 durch die Einführung der Spiralfeder für Taschenuhren ergänzte. Er gab eine Theorie der Zentrifugalkraft 1673 und begründete das Gesetz von der Erhaltung der lebendigen Kraft in der Mechanik. Mit Guericke gab er die erste brauchbare Idee zum Spiegelteleskop, wovon er selbst eine Anzahl anfertigte.

E. Drude.

Hydrate.

1. Definition und Konstitution der Hydrate. 2. Die Bildung der Hydrate. 3. Die Existenzbedingungen der Hydrate. 4. Ueber die Zersetzung der Hydrate. 5. Ueber die Verwitterung von Hydraten. 6. Unnormales Verhalten einiger Hydrate. 7. Die Bildungswärme der Hydrate. 8. Ueber einige den Kristallhydraten ähnliche Komplexbildungen. 9. Ueber die Existenz von Hydraten in Lösung.

1. Definition und Konstitution der Hydrate. Unter einem Hydrat versteht man im allgemeinen die Verbindung eines chemischen Individuums mit Wasser, und zwar die sogenannte chemische Verbindung, d. h. der betreffende Stoff und das Wasser müssen in ganz bestimmten Verhältnissen, wie sie durch ihre Molekulargewichte gegeben sind, in den betreffenden Verbindungen enthalten sein.

Diese Verbindung kann nun dadurch zustande kommen, daß das Wasser direkt in das chemische Molekül eintritt, wie dies z. B. der Fall ist, wenn ein Oxyd eines Metalles sich zu einem Oxydhydrat verbindet, etwa wie $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, oder das Oxyd eines Nichtmetalles zu einer Säure, wie z. B. $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$; oder aber es kann das Wasser an ein anderes Molekül addiert werden, wie dies z. B. der Fall ist, wenn das anhydrische Natriumsulfat sich mit zehn Molekülen Wasser zu Glaubersalz verbindet. Hydrate dieser letzteren Art bilden also komplexe Moleküle und man schreibt sie auch wie komplexe Salze, indem man die Formel des Wassers von der Formel des Salzes durch einen Punkt trennt. Also $SO_4Na_2 . 10\,H_2O$. Man nennt dieses addierte Wasser auch Kristallwasser, weil die meisten Hydrate dieser Art besonders schön kristallisieren und meist bei der Kristallisation aus wässeriger Lösung erhalten werden. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt ist ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Kategorien nicht zu machen, auch ist vielfach die Entscheidung schwer, welcher derselben man ein Hydrat zurechnen soll. So ist man geneigt die drei Hydrate der Phosphorsäure die Meta-, Pyro- und Orthosäure sämtlich der ersten Kategorie zuzuzählen, während man das zweite Hydrat der Schwefelsäure meist $H_2SO_4 . H_2O$ schreibt, obgleich eine Formel SO_5H_4 mit der Wertigkeit des Schwefels durchaus verträglich wäre. Immerhin ist es günstig für die beiden Kategorien eine verschiedene Bezeichnung zu wählen. Wir wollen die ersteren „chemische", die kristallwasserhaltigen „Kristallhydrate" nennen.

Eine besondere Theorie der Konstitution der Hydrate hat Werner entwickelt. Nach Werner sind die Moleküle des Kristallwassers nicht an das Salzmolekül als solches, sondern an die Metallatome der Salzmoleküle gebunden. So ist die Formel des $CaCl_2$-Hydrates nicht zu schreiben: $CaCl_2 . 6H_2O$, sondern $(Ca\,6\,H_2O)Cl_2$. Es ist also das Wasser direkt an das Calciumatom gebunden. Um die Art der Bindung zu erklären nimmt Werner zwei Arten von Valenzen an, sogenannte Haupt- und Nebenvalenzen. Die ersteren werden in dem vorliegenden Fall gegen die Chloratome, die letzteren gegen das Wasser betätigt. Es hat sich nun ergeben, daß die maximale Anzahl von Nebenvalenzen, die ein Metall betätigen kann, 6 ist. Tatsächlich ist nun auch die Zahl von Hydraten, die mit 6 Molekülen Kristallwasser kristallisieren, ganz außerordentlich groß. Werner zählt allein 46 solcher Salze von zweiwertigen Metallatomen auf. Immerhin ist es nicht zu

übersehen, daß auch Salze häufig vorkommen, die eine größere Anzahl von Wassermolekülen auf ein Metallatom enthalten. So z. B. die sogenannten Vitriole, Sulfate zweiwertiger Metalle, die mit 7 Molekülen Kristallwasser aufzutreten pflegen. Diese finden ihre Erklärung durch die Annahme, daß in ihnen 6 Moleküle Wasser an das Metall, 1 Molekül dagegen an den Säurerest gebunden sind. Es wäre danach z. B. das Zinksulfat zu schreiben: $(Zn6H_2O).(SO_4H_2O)$. Die mit 12 Wasser kristallisierenden Alaune wären vielleicht dadurch zu erklären, daß man in ihnen Doppelmoleküle von Wasser annimmt, eine Annahme, die dadurch gerechtfertigt erscheint, daß das Wasser eine große Neigung besitzt, sich zu assoziieren. Die Formel des Alaunes wäre dann: $(Me6H_4O_2)RSO_4$. Beim Lösen in Wasser tritt bekanntlich Dissoziation ein unter Abspaltung von Ionen. Hierbei verbleibt das Wasser bei dem betreffenden Ion. So bildet also beim Lösen das Kalziumchlorid die Ionen: $(Ca6H_2O)^{..} + 2\,Cl'$. Die Wernersche Theorie besitzt zweifellos zahlreiche Vorzüge, doch soll in Nachstehendem die alte Schreibweise als die einfachere beibehalten werden.

2. Die Bildung der Hydrate. Die meisten Hydrate entstehen einfach, wenn man die Einzelkomponenten in solchen Mengen und unter solchen Bedingungen zusammenbringt, daß die Hydrate bei denselben existieren können. Bringt man also beispielsweise bei einer Temperatur von $+20^0$ wasserfreies Natriumsulfat mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Wasser zusammen, so entsteht das Hydrat $Na_2SO_4 . 10H_2O$ das sogenannte Glaubersalz, da bei dieser Temperatur und unter den angegebenen Bedingungen dieses Salz beständig ist. Die Bildung der Hydrate aus den Einzelkomponenten kann häufig recht langsam verlaufen. Die allmähliche Bindung des Wassers unter Hydratbildung spielt bei einer Reihe von technischen Vorgängen eine wesentliche Rolle. So namentlich bei der Erhärtung des Zementklinkers und beim Abbinden von Gips. Im allgemeinen aber stellt man die kristallwasserhaltigen Salze dar, indem man die wässerigen Lösungen der betreffenden anhydrischen Salze unter solchen Temperatur- und Druckbedingungen, unter denen das betreffende Hydrat existieren kann, der Eindampfung unterwirft. Sobald der Sättigungszustand für dieses Hydrat erreicht ist, kann es auftreten; es ist aber nicht notwendig, daß dies tatsächlich auch geschieht, vielmehr kann es ausbleiben und an seiner Stelle ein anderes unter den betreffenden Bedingungen weniger beständiges Hydrat auftreten. Um dies zu vermeiden ist es gut die gesättigte Lösung mit einigen Körnchen des gewünschten Hydrates zu impfen. Vielfach kann man Hydrate aus niedrigeren Hydraten durch Zusammenbringen mit Wasser und aus höheren Hydraten erhalten, indem man die letzteren erhitzt, oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, also z. B. über konzentrierte Schwefelsäure oder geglühtes Chlorcalcium bringt.

3. Die Existenzbedingungen der Hydrate. Die verschiedenen Hydrate haben nur ein beschränktes Existenzgebiet und zwar ist dieses Gebiet durch zwei Faktoren bedingt: durch den Druck und die Temperatur. Ist die Existenzgrenze eines Hydrates erreicht, so kann es entweder in ein anderes niederes Hydrat bezw. Anhydrid und Wasser, oder aber in ein solches und Wasserdampf zerfallen.

Ob ein Zerfall eintreten wird, und ob derselbe zur Bildung von Wasserdampf oder Wasser führen wird, ist leicht zu übersehen. Es gilt nämlich hier, wie überall in der Gleichgewichtslehre das Gesetz, daß stets das System am beständigsten sein wird, das den geringsten Dampfdruck besitzt. Es wird also ein Hydrat, das wir 1 nennen wollen, in ein anderes niederes Hydrat bezw. Anhydrid, das wir 2 nennen wollen, und Wasser zerfallen, wenn der Dampfdruck der gesättigten Lösung (denn beim Zerfall bildet sich ja nicht reines Wasser und Hydrat 2, sondern das letztere und seine gesättigte Lösung) von 2 niedriger ist, als der Wasserdampfdruck über dem Hydrat 1, und es wird in ein niederes Hydrat und Wasserdampf zerfallen, wenn seine Dampftension höher ist als der äußere Druck. Der Uebergang eines Hydrates in ein niederes Hydrat unter Bildung der gesättigten Lösung nennt man auch „Schmelzen im Kristallwasser". Um ein eigentliches Schmelzen handelt es sich hier aber nicht, denn es tritt nur eine partielle Verflüssigung auf. Es kommen aber auch Fälle vollständiger Schmelzung von Hydraten vor, die wir weiter unten noch näher besprechen werden. Ein typisches Beispiel für den eben betrachteten Fall ist die Zersetzung des Glaubersalzes, die nach der Formel $SO_4Na_2 . 10H_2O = SO_4Na_2 + 10H_2O$ verläuft, und zwar erfolgt dieselbe bei einer Temperatur von $+32,6^0$. Bei dieser Temperatur schneiden sich die Dampfdruckkurven der gesättigten Anhydridlösung und des Dekahydrates, sind also bei dieser Temperatur gleich. Mithin sind auch bei dieser Temperatur beide Formen nebeneinander beständig. Vgl. hierzu die Fig. 1: AB ist die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung, CD diejenige des Dekahydrates. Die Tension beträgt bei dieser Temperatur 31 mm. Würden wir statt bei Atmosphärendruck bei einem äußeren Druck von weniger als 31 mm die Erwärmung vornehmen, so würde das Dekahydrat keine Schmelzerscheinung

zeigen, sondern direkt Anhydrid und Dampf bilden.

Es kann nun vorkommen, daß ein Hydrat eine Tension besitzt, die unter allen Umständen und bei allen erreichbaren Temperaturen höher ist, als die Tension eines anderen Hydrates, oder der gesättigten Lösung. Ein solches Hydrat wird dann überhaupt kein Existenzgebiet mehr besitzen. Trotzdem gelingt es unter Umständen solche Hydrate zu erhalten, eine Möglichkeit, die wir der Fähigkeit chemischer Systeme verdanken, ihre Existenzgebiete vorübergehend zu überschreiten. Solche Hydrate sind labil und müssen sich früher oder später stets in die stabileren Systeme umwandeln. Ein genau studierter Fall dieser Art ist das Heptahydrat des Natriumsulfates. Die Verhältnisse werden gleichfalls aus der Fig. 1

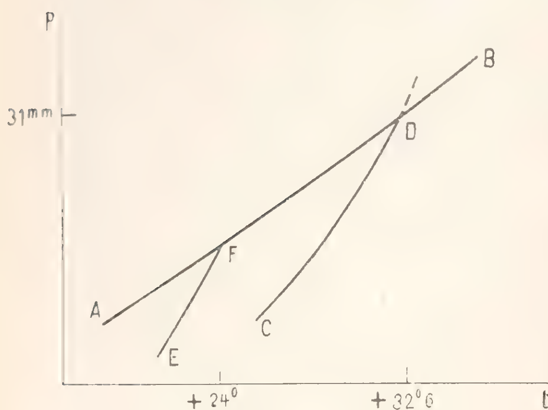


Fig. 1.

ersichtlich. EF ist hier die Tensionskurve des Heptahydrates. Unterhalb 24° wird wie man sieht das Heptahydrat gegenüber der gesättigten Lösung stabil, bleibt aber immer instabil gegenüber dem Dekahydrat. Es kann erhalten werden, wenn man durch rasche Abkühlung der gesättigten Lösung eine Kristallisation des Dekahydrates bei 32° sorgfältig vermeidet, und wenn möglich durch Impfen mit Heptahydrat seine Bildung unterhalb 24° befördert. Mit der Zeit muß es aber in Dekahydrat und Anhydrid zerfallen.

Es kann nun aber auch noch ein dritter Fall vorkommen, nämlich der, daß das niedere Hydrat bezw. das Anhydrid in Wasser so erheblich löslich ist, daß das Wasser, das bei der Zersetzung des höheren Hydrates frei wird, genügt, um das entstehende niedere Hydrat vollständig aufzulösen, und daß die entstehende Lösung hierbei noch nicht einmal gesättigt ist, also noch Wasser abgeben kann, ohne daß sich feste Substanz abscheidet. Es tritt dann also keine Zersetzung des Hydrates ein, sondern es bildet sich eine homogene Lösung von der gleichen Zusammensetzung wie das unzersetzte Hydrat. Hier haben wir tatsächlich die typischen Erscheinungen des Schmelzens, man sagt: „das Hydrat schmilzt unzersetzt". Solche Fälle des unzersetzten Schmelzens von Hydraten sind äußerst häufig, so bildet z. B. das Eisenchlorid 4 Hydrate mit 12, 7, 5, und 4 Molekülen Wasser, die sämtlich unzersetzt schmelzen. Dieses unzersetzte Schmelzen wird, wie aus dem oben Gesagten ohne weiteres hervorgeht, eintreten, wenn der Dampfdruck des betreffenden Hydrates größer geworden ist als derjenige einer Lösung von der gleichen Zusammensetzung.

Die Bestimmung der Dampftensionen ist wie man sieht für die Ermittelung der Existenzgrenzen von Hydraten von größter Bedeutung. Außer der Tensionsbestimmung kann auch die Ermittelung der Löslichkeit dazu dienen, die Existenzgrenzen von Hydraten festzulegen. Wenn sich nämlich die Löslichkeitskurven zweier Hydrate bei einer Temperatur schneiden, so muß bei dieser Temperatur die Existenzgrenze des einen derselben liegen, und zwar ist stets das löslichere Hydrat gegenüber dem weniger löslichen unbeständig. Auch hier mögen die Verhältnisse an dem Beispiel des Natriumsulfates illustriert werden. In Fig. 2 geben die Kurven

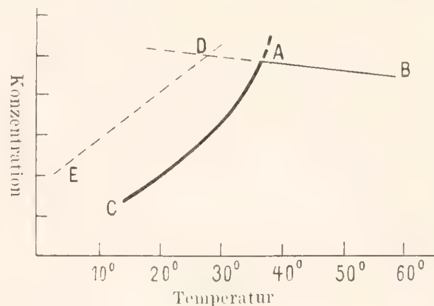


Fig. 2.

CA die Löslichkeit des Dekahydrates, ED des Heptahydrates und DAB des Anhydrids an. Das Punktierte soll instabile Zustände andeuten.

Auch die Existenz eines wirklichen Schmelzpunktes bei Hydraten läßt sich aus der Löslichkeitskurve entnehmen, dieselbe bildet bei der Temperatur des unzersetzten Schmelzens ein Temperaturmaximum. Vgl. hierzu die Fig. 3 (Löslichkeitskurve des $CaCl_2 . 6H_2O$).

4. Ueber die Zersetzung der Hydrate.

4a) Bei konstanter Temperatur. Bringen wir ein Hydrat bei einer bestimmten Temperatur in einen geschlossenen luftleer gepumpten Raum, so wird sich hier alsbald

ein Druck ienstellen, der der Tension des Hydrates bei dieser Temperatur entspricht. Entfernt man den gebildeten Dampf, so wird sich dieser Druck sofort wieder herstellen

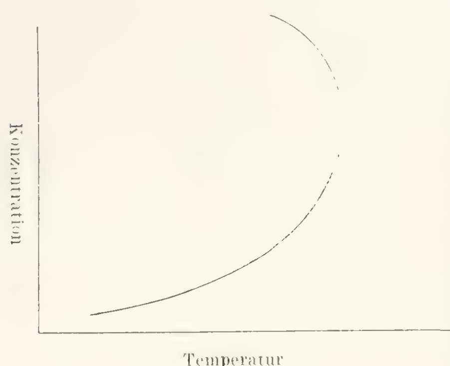


Fig. 3.

und dies wird so fortgehen, bis das ganze Hydrat zerfallen ist, und das nächst stabilere sich gebildet hat. Während der ganzen Zeit wird also der Druck konstant bleiben. Sobald aber der letzte Rest des Hydrates sich zersetzt hat, erfolgt ein plötzliches Absinken der Tension auf den Wert, der dem bei der Zersetzung entstandenen Hydrat entspricht. Bei diesem neuen Hydrat wird sich das gleiche wiederholen, der Druck wird konstant bleiben, bis das ganze Hydrat in das nunmehr nächst beständige übergegangen ist, und dies so fort, bis das Anhydrid erreicht ist. Es wird also ein stufenweises Zerfallen des Hydrates stattfinden, wie es z. B. in der Fig. 4 für den Fall der Hydrate

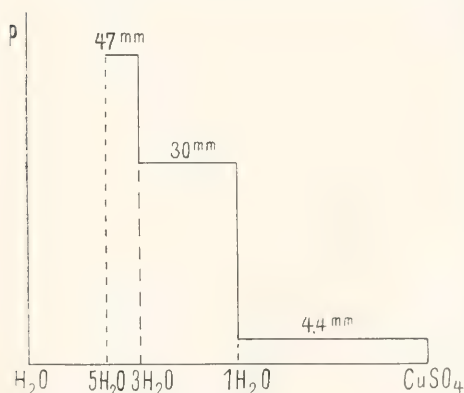


Fig. 4.

des Kupfersulfates bei einer Temperatur von 50° C dargestellt ist. Jede Stufe zeigt uns die Existenz eines Hydrates an von der Zusammensetzung, wie sie durch die Stelle gegeben ist, bei der der Sprung erfolgt.

4b) Bei konstantem Druck. Hält man im Gegensatz zu oben den äußeren Druck konstant, so muß man zur Dissoziation der Hydrate die Temperatur steigern. Sobald die Tension des Hydrates gleich dem Partialdruck des Wassers in der Umgebung geworden ist, beginnt der Zerfall und schreitet bei konstant gehaltener Temperatur fort, bis das nächst stabile Hydrat erreicht und das ursprüngliche vollständig zersetzt ist. Dann müssen wir die Temperatur von neuem steigern bis die Tension dieses neuen Hydrates gleich der der Umgebung geworden ist, und so fort bis zum Anhydrid. Die Temperaturen nun, bei denen die Tension einen gegebenen Wert erreicht, oder die Tensionen für eine bestimmte Temperatur, sind für die Hydrate verschiedener Stoffe außerordentlich verschieden und ebenso für die verschiedenen Hydratationsstufen ein und desselben Stoffes.

So erkennen wir aus Fig. 4, daß das letzte Molekül Wasser am Kupfersulfat mehr als zehnmal so fest gebunden ist als die ersten beiden Moleküle. Aber es gibt zahlreiche Hydrate, bei denen ein oder mehrere Wasser moleküle noch erheblich fester gebunden sind, und die infolgedessen erst bei recht hohen Temperaturen ihr Wasser vollständig verlieren. Eine besonders häufige Erscheinung aber ist es, daß gerade die letzten Moleküle besonders schwer abgegeben werden.

Ganz analoge Erscheinungen beobachtet man auch bei der anderen Klasse von Hydraten, die wir oben zum Unterschied als „chemische" Hydrate bezeichnet hatten. So zerfällt die Orthophosphorsäure etwa bei 250° unter Abgabe von 1 Molekül Wasser zu der Pyrophosphorsäure, und diese bei ca. 320° unter Abgabe von einem Molekül Wasser in Metaphosphorsäure. Diese letztere hält ihr Wassermolekül so fest, daß es selbst bei Rotglut nicht zu entweichen vermag. Auch von der Schwefelsäure ist eine Reihe von Hydraten bekannt und zwar die gewöhnliche Schwefelsäure, ein Mono- und ein Dihydrat derselben. Diese schmelzen unzersetzt und zwar die dihydrische bei — 39° die monohydrische bei + 3,5° und die gewöhnliche Schwefelsäure bei + 10,5°. Das Dihydrat verliert ein Wasser bei 195°, das Monohydrat eins bei 205°, während die normale Schwefelsäure kein Wasser abgibt, sondern bei 338° unzersetzt siedet. Der Unterschied gegen die oben angeführten Hydrate besteht hier also nur darin, daß die Tension der Schwefelsäure selbst einen höheren Wert besitzt, als ihre Wasserdampftension. Viele Säurehydrate, deren Eigentension sehr gering ist, lassen sich aber ohne Schwierigkeit ihres letzten Wassermoleküles berauben, so z. B. die Kieselsäure, für die

man eine ganze Reihe von Hydraten annimmt, die Zinnsäure, die Zirkonsäure u. a. m. Aehnliches gilt auch für die Hydrate der basischen Oxyde. So geht das Magnesiumoxydhydrat bereits bei einer Temperatur von ca. 150° unter Atmosphärendruck in das Oxyd über[1]), während das Kaliumhydroxyd, das bei tiefen Temperaturen ein Hydrat $KOH \cdot 2H_2O$ bildet, das letzte Wasser unter Oxydbildung selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht verliert, sondern sich unzersetzt verflüchtigt.

5. Ueber die Verwitterung von Hydraten. Nach dem oben Gesagten muß ein Hydrat an eine Umgebung, die einen geringeren Wasserdampfdruck hat als ihren eigenen, so lange Wasser abgeben, bis der Partialdruck in der Umgebung gleich demjenigen des Hydrates geworden ist. Liegt das Hydrat nun an der freien Luft, so wird dieser Punkt niemals eintreten, denn der entstandene Wasserdampf wird durch die Zirkulation der Luft stets fortgeführt. Das Hydrat muß also vollständig zerfallen, es „verwittert". Ist dagegen sein Wasserdampfdruck geringer, als der Partialdruck des Wasserdampfes der Luft, so wird es nicht zerfallen; im Gegenteil ein solches Hydrat wird, falls es vorher teilweise zersetzt war, Wasser aus der Atmosphäre aufnehmen, um seinen normalen Wassergehalt wieder herzustellen. Ein solches teilweise oder ganz zersetztes Hydrat ist also als ein „Trockenmittel" anzusehen. Ein technisch brauchbares Trockenmittel wird ein System natürlich nur dann sein, wenn es ein Hydrat mit einem ganz erheblich viel niederen Dampfdruck bildet als dem des zu trocknenden. Ein solches Trockenmittel ist bekanntlich das geglühte Chlorcalcium dessen niederstes Hydrat das $CaCl_2 \cdot H_2O$ erst bei einer Temperatur oberhalb 200° dieses letzte Wassermolekül abgibt.

6. Unnormales Verhalten einiger Hydrate. Das theoretisch geforderte Konstantbleiben der Tension eines Hydrates während seiner isothermischen Zersetzung ist nicht in allen Fällen erfüllt. Vielmehr zeigt eine Reihe von Hydraten Wasserabgabe unter ständig sinkendem Dampfdruck. Gleichzeitig bemerkt man aber bei diesen Hydraten noch einen anderen Unterschied im Verhalten gegenüber den normalen Hydraten. Während nämlich die letzteren bei einer partiellen Zersetzung infolge des Auftretens der neuen Phase trübe werden, bleiben die ersteren während der Wasserabgabe vollkommen klar. Man hat deshalb angenommen, daß es sich bei diesen Hydraten gar nicht um Verbindungen, sondern um feste Lösungen von Wasser in der betreffenden anhydrischen Substanz handelt. Wenn diese Deutung richtig ist, so gehören diese Stoffe jedenfalls nicht zu den Hydraten. Die am längsten bekannten Repräsentanten dieser Gruppe sind die auch natürlich vorkommenden Zeolithe. Neuerdings hat man aber auch noch eine Reihe anderer Stoffe kennen gelernt, die ein analoges Verhalten zeigen, so z. B. zahlreiche Amphibole[1]) und eine Reihe von Salzen der seltenen Erden, wie die Oxalate des Cers, Lanthans, Zirkons u. a. m.[2])

7. Die Bildungswärme der Hydrate. Bei dem Zusammentritt von Wasser und Anhydrid zu Hydraten findet stets eine Wärmeabgabe statt. Diese Wärmeabgabe kann unter Umständen recht erheblich sein. Hierbei zeigt es sich, daß die Addition der Wassermoleküle zu den verschiedenen Hydratstufen mit recht verschiedenen Wärmetönungen erfolgen kann. Ganz allgemein gilt aber die Regel, daß die erste Hydratstufe mit einer besonders hohen Wärmeentwickelung gebildet wird. Als Beispiel sei hier die Wärmetönung bei der Hydratation des Zinksulfates angeführt. Dieses Salz vermag Hydrate mit 1, 3, 4, 6 und 7 Molekülen Wasser zu bilden. Lassen wir ein Mol d. s. also 162 g anhydrisches Zinksulfat sich hydratisieren, so wird das erste Mol Wasser, d. i. also die ersten 18 g mit einer Wärmeentwickelung von 8480 cal. die beiden nächsten Mole mit einer Wärmeentwickelung von nur 2340 cal. pro Mol Wasser addiert. Das vierte Mol wird mit 1750 cal., das fünfte und sechste mit je 2180, das siebente mit 3420 cal. angelagert. Ganz analoge Verhältnisse finden sich bei den anderen Hydraten, von denen eine Anzahl in der nachstehenden Tabelle angeführt sein mögen. Hierin bedeuten die römischen Ziffern die der Reihe nach addierten Wassermoleküle.

$SrCl_2$		$CaCl_2$		$MgSO_4$		$CuSO_4$	
I	5200	I–IV	3850	I	6980	I	6460
II	3800	V–VI	3180	II	2250	II–III	3250
III–IV	2460			III–IV	3400	IV	2180
V–VI	2330			V–VI	2170	V	3410
				VII	3700		

Noch erheblich höhere Wärmetönungen ergeben sich vielfach bei der Bildung von chemischen Hydraten. So werden bei der Hydratation von CaO zu $Ca(OH)_2$ 15000 cal. frei, bei der Bildung von Metaphosphorsäure aus P_2O_5 und Wasser sogar 34600 cal.

[1]) John Johnston, Z. f. phys. Ch. 62, 330.

[1]) Allen und Clement, Ztschr. f. anorg. Ch. 68, 317 (1910).

[2]) Löwenstein, Ztschr. f. anorg. Ch. 63, 69 (1909).

Auch hier erweist sich dasselbe Gesetz wie oben als gültig, daß nämlich die erste Hydratationsstufe mit der größten Wärmeentwickelung erreicht wird. Der Vorgang $SO_3 + H_2O$ entwickelt 21300 cal., der Vorgang $SO_4H_2 + H_2O$ dagegen nur 6700 cal.

8. Ueber einige den Kristallhydraten ähnliche Komplexbildungen („Solvate"). Wie einleitend bemerkt, sind die als Kristallhydrate bezeichneten Verbindungen als Komplexmoleküle aufzufassen und es ist daher erklärlich, daß sie mit den anderen Komplexmolekülen im Verhalten Aehnlichkeit besitzen. Eine ganz besondere Analogie weisen aber eine Reihe von Komplexverbindungen auf, die in analoger Weise wie die Hydrate entstehen, nämlich durch Kristallisation aus entsprechenden Lösungsmitteln. So vermögen zahlreiche Salze bei der Kristallisation aus Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel mehrere Moleküle dieser Stoffe zu addieren. Man spricht dann von Kristallalkohol und Kristallbenzol. So bildet KOH mit 2 Molekülen, Lithimchlorid mit 4, Calciumchlorid mit 4, Magnesiumchlorid mit 6 Molekülen Kristallalkohol additive Verbindungen. Auch Verbindungen mit Kristallbenzol und anderen Kohlenwasserstoffen sind bekannt. So kristallisiert z. B. die Pikrinsäure mit einer ganzen Anzahl dieser Kohlenwasserstoffe aus deren Lösungen. Ebenso sind Additionsprodukte, die man beim Kristallisieren aus Wasserstoffsuperoxydhaltiger Lösung erhält, als Kristallwasserstoffsuperoxyde bezeichnet worden[1]. So bilden z. B. die Sulfate und Karbonate der Alkalien solche Kristallwasserstoffsuperoxyd-Verbindungen. Den Hydraten durchaus ähnliche Additionsverbindungen sind auch die Ammoniakate, die vielfach bei Kristallisation aus ammoniakalischer Lösung gebildet werden, so z. B. das schön kristallisierende Knallsilber $Ag_2O . 2NH_3$ und die Ammoniakate des Chlorsilbers: $AgCl . 3NH_3$ und $2AgCl . 3NH_3$. Ersteres unterhalb, letzteres oberhalb 15° beständig.

Nach der Wernerschen Theorie sind auch diese Verbindungen ganz ähnlich wie die Hydrate aufzufassen; auch in ihnen sind die Ammoniak-, Alkohol-, usw. Moleküle als direkt an das Metallatom addiert anzusehen. Das Ammoniakat des Chlorsilbers wäre demnach nach Werner zu schreiben: $(Ag\ 3\ NH_3)Cl$.

9. Ueber die Existenz von Hydraten und Solvaten in Lösung. Die Frage, ob Hydrate und Solvate in der Lösung als solche fortbestehen können oder nicht, ist namentlich in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher eingehender Untersuchungen und Diskussionen gewesen. Eine Möglichkeit, diese Frage auf direktem Wege zu entscheiden, besteht nicht; um so zahlreicher sind aber die Möglichkeiten auf Umwegen zu einer Entscheidung zu gelangen, und diese verschiedenen Wege haben sämtlich zu dem Resultat geführt, daß diese Frage zu bejahen ist.

Die direkte Beobachtung lehrt nur, daß die Lösungen von Hydrat und anhydrischem Salz bei gleicher Konzentration identisch sind. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß entweder die Hydrate zerfallen, oder das anhydrische Salz sich hydratisiert, oder daß beides stattfindet, d. h. daß in einer Lösung ein Gleichgewicht zwischen hydratisierten und nicht hydratisierten Molekülen besteht. Theoretisch ist dieses letztere sogar unbedingt zu erwarten; es müssen in einer Lösung alle die Molekülarten bereits enthalten sein, die aus dieser Lösung sich abscheiden können. Nur über die relative Menge in der diese vertreten sind, sagt die Theorie nichts aus. Die oben erwähnten Untersuchungen haben zu der Ueberzeugung geführt, daß der Anteil an hydratisierten Molekülen in der Lösung recht erheblich sein kann.

Die Prinzipien, auf denen diese Methoden beruhen, können hier nur kurz erwähnt werden: Die von van t'Hoff ermittelten Gesetze des osmotischen Druckes bedingen, daß die durch einen gelösten Stoff verursachte Gefrierpunktserniedrigung proportional ist der Anzahl der gelösten Moleküle, dividiert durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels. Durch Hydratation wird nun dieser letztere Wert verringert. Bei den kleinen Konzentrationen, bei denen für gewöhnlich die Gefrierpunktsmessungen angestellt werden, fällt diese Verringerung nicht in Betracht, wohl aber bei höheren Konzentrationen, und so muß bei zunehmender Konzentration durch die Hydratation eine zunehmende Abweichung von dem osmotischen Gesetz bedingt sein, was auch tatsächlich festgestellt worden ist. Einen anderen Anhalt konnte man für die Existenz der Hydrate in Lösung aus der Löslichkeitsbeeinflussung gewinnen. Theoretisch darf Zusatz eines Stoffes zu der Lösung eines anderen indifferenten Stoffes die Löslichkeit des letzteren nicht beeinflussen. Dies wird jedoch anders, sobald der Zusatz durch Wasseraufnahme sich in der Lösung hydratisiert, denn dadurch entzieht er ja einen Teil des verfügbaren Lösungsmittels, muß also die Löslichkeit des anderen Stoffes erniedrigen, wie es tatsächlich festgestellt worden ist. Auch hier muß naturgemäß der Einfluß um so höher werden, je geringer die relative Menge des Lösungsmittels, je höher also

[1] Wiede, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 516 (1898), 32, 378 (1899). Tanatar, Ztschr. f. anorg. Ch. 28, 255 (1901). Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 36 (1903), 1828 u. zahlr. andre.

die Konzentration ist. Schließlich deutet die Form der Schmelzkurven der Hydrate auf Hydratation in der flüssigen Phase. Es müßte nämlich, wenn eine Hydratation in der Schmelze nicht stattfindet, das Temperaturmaximum eine unstetige Spitze bilden. Andererseits, falls die flüssige Phase vollständig hydratisiert ist, müßte das Temperaturmaximum ganz flach sein. Meist ist es ein ausgesprochenes aber kontinuierliches Maximum, was auf partielle Hydratation in der Lösung deutet.

Es findet nun bekanntlich in vielen Fällen bei der Auflösung ein Zerfall des Salzes in seine Ionen statt. Ein Teil der beschriebenen Methoden hat zu der Ueberzeugung geführt, daß auch die so entstehenden Ionen zum großen Teil hydratisiert sind. Dieses Resultat konnte auch auf andere Weise verschiedentlich bestätigt werden.

Vor allen Dingen war es die Natur der inneren Reibung von Salzlösungen und die Ionenbeweglichkeit, die einen Schluß in dieser Richtung rechtfertigte. Aus der Leitfähigkeit der Alkalisalze ergibt sich beispielsweise, daß die Beweglichkeit des Lithiumions am geringsten ist und für die anderen Alkaliionen mit zunehmendem Gewicht zunimmt, während das entgegengesetzte Verhalten zu erwarten wäre, wenn sich die reinen Ionen bewegten. Dies Verhalten findet aber eine Erklärung in der Annahme, daß das Lithiumion an die größte Wassermasse gekettet sei. Diese Annahme ist nun auf anderem Wege bestätigt worden. Es ließ sich nämlich das Verhältnis der an je einem Anion bezw. Kation gebundenen Wassermengen quantitativ bestimmen. Zu diesem Zweck elektrolysierte man die verschiedenen Salze unter Zusatz von indifferenten Stoffen wie Resorzin, Mannit u. a. Wenn nun das Anion Wasser mit sich führt, so muß die Konzentration dieses indifferenten Stoffes an der Anode abnehmen, da ja mit dem Anion Wasser zugeführt wird, und an der Katode entsprechend wachsen. Führt das Kation Wasser mit, so wird das entgegengesetzte der Fall sein. Praktisch sind beide hydratisiert, aber in verschieden starkem Maße, so daß dennoch eine Konzentrationsänderung erfolgt. Mit abnehmendem Atomgewicht ergab sich tatsächlich die erwartete Zunahme der Hydratation in der Alkalireihe, so daß das Lithiumion etwa doppelt so viel Wasser haben dürfte als das Natriumion, und etwa dreimal so viel als das Kaliumion. Die absolute an ein einzelnes Ion gebundene Wassermenge konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden, doch deutet alles darauf hin, daß dieselbe recht erheblich sein dürfte. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die oben auseinandergesetzte Konstitutionstheorie der Hydrate von Werner eine Hydratation der Ionen zur Voraussetzung hat.

Literatur. *Zu* 1 *und* 2. *Vgl.* ***Dammer,*** *Handb. d. anorg. Ch.* 1, *425.* — ***Ostwald,*** *Grundl. d. anorg. Chemie. 2. Aufl., 144.* — ***Werner,*** *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch. Braunschweig 1905.* — ***Derselbe,*** *Ztschr. f. anorg. Ch.* 3, *267 (1903).*

Zu 3 *und* 4. ***van't Hoff,*** *Vorlesungen. 1, S. 51ff.* — ***Findlay,*** *Die Phasenlehre. S. 83ff.* — ***Tammann,*** *Kristallisieren und Schmelzen. S. 250ff.* — ***Marc,*** *Vorlesungen über die chem. Gleichgewichtslehre. S. 118ff.*

Zu 5. ***Brauns,*** *Chemische Mineralogie. 394ff.*

Zu 6. ***Rinne,*** *N. Jahrb. f. Min. 1887,* 2, *S. 17, 1897,* 1, *S. 41.* — ***Tammann,*** *Wied. Ann. 1897,* 63, *16.* — ***Derselbe,*** *Ztschr. phys. Ch. 1898,* 27, *323.* — ***Findlay,*** *Die Phasenlehre. S. 110.* — ***Bodländer,*** *N. Jahrb. f. Min. Beil.* 12, *52 (1899).*

Zu 7. ***Jahn,*** *Grundsätze der Thermochemie. S. 45ff.* — ***Thomsen,*** *Systemat. Durchführung thermochemischer Untersuchungen. S. 24ff.* — ***E. Baur,*** *Ahrens Sammlg. Chem. u. Chem.-Techn. Vorträge.* 8, *466.* — ***Washburn,*** *Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik.* 5, *493 (1908) und* 6, *69 (1909).*

R. Marc.

Hydrolyse.

1. Begriff. 2. Hydrolyse der Kohlehydrate: a) Allgemeines. b) Inversionsgeschwindigkeit. 3. Hydrolyse der Ester: a) Allgemeines. b) Verseifungsgeschwindigkeit. 4. Hydrolyse des Eiweißes. 5. Hydrolyse der Salze: a) Allgemeines. b) Grad der Hydrolyse.

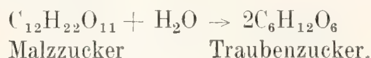
1. Begriff. Der Begriff Hydrolyse umfaßt alle diejenigen chemischen Umsetzungen, welche mit einer Aufnahme von Wasser verbunden sind. Ihre Zahl ist sehr groß. Es sollen deshalb im folgenden nur die wichtigsten abgehandelt werden, nämlich die Hydrolyse der Kohlehydrate, der Ester, des Eiweißes und der Salze. Vgl. dazu auch die entsprechenden Spezialartikel, sowie die Artikel „Chemische Kinetik", „Ionen" u. a.

2. Hydrolyse der Kohlehydrate. 2a) Allgemeines. Als Kohlehydrate faßt man eine Reihe von Stoffen meist pflanzlichen Ursprungs zusammen, in denen das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff dasselbe ist wie im Wasser. Die meisten in der Natur vorkommenden Kohlehydrate enthalten im Molekül 6 Kohlenstoffatome oder ein ganzes Vielfaches davon. Nach ihrer Molekulargröße teilt man sie ein in Mono-, Di-, Tri- und Polysaccharide. Die Monosaccharide mit 6 Kohlenstoffatomen haben die allgemeine Formel $C_6H_{12}O_6$. Durch Vereinigung

zweier Moleküle Monosaccharid unter Austritt von einem Molekül Wasser entstehen die Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Trisaccharide sind aus drei Molekülen Monosaccharid minus zwei Wasser aufgebaut, haben also die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. Bei den Polysacchariden ist die Zahl der zu einem Molekül vereinigten Monosaccharidmoleküle noch unbekannt, jedenfalls aber ungeheuer groß. Zu den Disacchariden gehören Rohrzucker und Milchzucker, zu den Polysacchariden Stärke und Zellulose.

Alle Polysaccharide (die Di- und Trisaccharide mit eingeschlossen) gehen beim Behandeln mit verdünnten Säuren in der Wärme unter Wasseraufnahme in Monosaccharide über, erleiden also eine hydrolytische Spaltung. Dieselbe Spaltung bewirken auch gewisse ungeformte Fermente oder Enzyme — das sind eiweißähnliche Verbindungen — schon in der Kälte. Da fast nur die Monosaccharide der alkoholischen Gärung fähig sind, die Stärke und der von allen Zuckern wichtigste Rohrzucker dagegen nicht, ist es auch technisch von größter Wichtigkeit, daß sich die höher molekularen nicht gärungsfähigen Kohlehydrate durch Hydrolyse in Zuckerarten umwandeln lassen, die unmittelbar vergoren werden können. Um diese Umwandlung zu bewirken, bedient sich die Technik der Enzyme. Die wichtigsten sind das Invertin und die Diastase. Das Invertin, das im Hefepilz entsteht, vermag den Rohrzucker hydrolytisch zu spalten. Durch die Diastase, die sich beim Keimen der Gerste bildet, wird die Stärke bei Temperaturen von 50 bis 60° hydrolysiert.

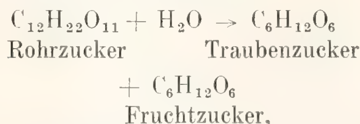
Als Produkt der Hydrolyse tritt mitunter nur ein einziges Monosaccharid auf, z. B. bildet sich aus Malzzucker ausschließlich Traubenzucker:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Malzzucker Traubenzucker.

Gewöhnlich entstehen aber zwei isomere Monosaccharide in äquivalenten Mengen nebeneinander, z. B. aus Rohrzucker neben Traubenzucker Fruchtzucker,



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Rohrzucker Traubenzucker Fruchtzucker,

und aus Milchzucker neben Traubenzucker Galaktose.

Bisweilen erfolgt zunächst auch nur partielle Hydrolyse. So entsteht aus der Stärke das Disaccharid Malzzucker neben dem Polysaccharid Dextrin. Das Endprodukt der Hydrolyse ist bei beiden Traubenzucker.

2b) Inversionsgeschwindigkeit. Der Verlauf der hydrolytischen Spaltung von Kohlehydraten ist zuerst und am eingehendsten beim Rohrzucker studiert worden. Der Rohrzucker ist dafür auch ganz besonders geeignet, weil sich bei ihm das Fortschreiten der Reaktion ohne jeden Eingriff in das System außerordentlich bequem messend verfolgen läßt. Während nämlich der Rohrzucker selbst die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht, ist das bei der hydrolytischen Spaltung daraus entstehende Gemisch äquivalenter Mengen von Traubenzucker und Fruchtzucker linksdrehend, weil Fruchtzucker stärker nach links dreht als Traubenzucker nach rechts. Bei der Hydrolyse des Rohrzuckers schlägt also die Drehungsrichtung von rechts nach links um, und man bezeichnet deshalb den ganzen Vorgang auch als Inversion und das durch die Spaltung entstehende Monosaccharidgemisch als Invertzucker. Beobachtet man mit Hilfe eines Polarisationsapparats, wie sich bei einer gegebenen Rohrzuckerlösung die Drehung mit der Zeit ändert, so erhält man dadurch zugleich Aufschluß über die Geschwindigkeit, mit welcher die Hydrolyse fortschreitet. Derartige Messungen sind bereits im Jahre 1850 von Wilhelmy angestellt worden. Er erwartete, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (v) in jedem Augenblick der dann gerade in der Lösung vorhandenen Rohrzuckerkonzentration (c) proportional sein würde, wie es die folgende Gleichung, in welcher k eine Konstante bedeutet, zum Ausdruck bringt: $v = c \cdot k$.

Wilhelmy fand seine Erwartungen bestätigt und zwar lange bevor Guldberg und Waage das Gesetz der chemischen Massenwirkung ableiteten. Nach diesem sollte die Reaktionsgeschwindigkeit (v) eigentlich nicht nur durch die Konzentration des Rohrzuckers (c_1), sondern auch durch diejenige des Wassers (c_2) bedingt sein, $v = c_1 \cdot c_2 \cdot k$, die Umsetzung also nicht mono-, sondern bimolekular verlaufen. Sie ist trotzdem monomolekular, weil das Wasser, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, in so großem Ueberschuß vorhanden ist, daß die sehr kleine, bei der Reaktion wirklich verbrauchte Wassermenge praktisch an der Konzentration des Wassers nichts ändert, so daß c_2 mit in die Konstante k hineingezogen werden kann. Dann gilt aber die Gleichung $v = c_1 \cdot K$. Für die Geschwindigkeit ist also die Rohrzuckerkonzentration allein maßgebend. Wie gut die Gleichung erfüllt ist, zeigt die ausgezeichnete Uebereinstimmung der K-Werte in folgender Tabelle (nach Arrhenius):

Tabelle siehe nächste Seite oben.

Die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers ist unter sonst gleichen äußeren

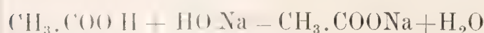
Dauer der Reaktion in Minuten	Vorhandene Zuckermenge	K
0	65,45	—
45	56,95	0,00134
90	49,45	0,00135
150	40,70	0,00132
210	33,70	0,00137
270	26,95	0,00142

Bedingungen in hohem Maße von der Temperatur und von der Anwesenheit gewisser anderer Stoffe abhängig. Rohrzucker wird zwar auch in reiner wässeriger Lösung, besonders bei Temperaturen über 100°, hydrolysiert, mit meßbarer Geschwindigkeit aber nur bei Gegenwart von Säuren oder Enzymen, die weder ihrer Menge nach, noch sonst irgendwie verändert werden. Derartige Wirkungen bezeichnet man als katalytische, die Erscheinung selbst als Katalyse. Die Geschwindigkeit der Zuckerinversion ist bei verdünnten Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen der Konzentration des Katalysators proportional, mit der Natur desselben variiert sie aber außerordentlich. Mineralsäuren wirken bei gleicher Konzentration etwa gleich stark, die Fettsäuren dagegen viel schwächer und trotz gleicher Konzentration sehr verschieden. Diese Tatsachen finden ihre einfache Erklärung dadurch, daß nicht die Säuren als solche das katalytisch wirksame sind, sondern die allen Säuren gemeinsamen Wasserstoffionen. Versuche haben denn auch ergeben, daß die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers tatsächlich der Konzentration der anwesenden Wasserstoffionen proportional ist, wie folgende Tabelle (nach **Arrhenius**) zeigt. Sie gilt für 25° und eine Konzentration der Säure von 0,1 normal und enthält die beobachteten und die aus der Konzentration der Wasserstoffionen berechneten Inversionsgeschwindigkeiten.

Säure	Inversionsgeschwindigkeit beob.	berechn.
HCl	3,34	3,41
HBr	3,41	3,50
Ameisensäure	0,135	0,134
Essigsäure	0,0430	0,0409
Propionsäure	0,0341	0,0325
Buttersäure	0,0362	0,0355

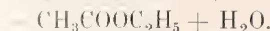
Umgekehrt kann man natürlich auch aus der Geschwindigkeit, mit welcher eine Säure Rohrzucker invertiert, auf ihre Stärke, also auf ihren Dissoziationsgrad, schließen. Die Anwesenheit von Neutralsalzen gibt allerdings zu einigen Störungen Anlaß.

3. Hydrolyse der Ester. 3a) Allgemeines. Die Ester lassen sich mit den Salzen in Parallele stellen, wenn man die Basen mit den Alkoholen vergleicht. Ebenso wie aus Säure und Base unter Austritt von Wasser ein Salz entsteht, so aus Säure und Alkohol ein Ester, z. B.:



$$CH_3.COO\,H + HO\,Na = CH_3.COONa + H_2O$$





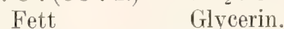
$$CH_3.COO\,H + HO\,C_2H_5 = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Man kann demnach die Ester in zweierlei Weise auffassen, entweder als Derivate der Säuren, deren durch Metalle ersetzbarer Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist, oder als Derivate der Alkohole, in denen der Alkoholwasserstoff durch Säurereste ersetzt ist. Es gibt Ester von Mineralsäuren und von organischen Säuren. Die letzteren sind die wichtigsten. Zu ihnen gehören auch die natürlichen Fette, fetten Oele, Wachs und Walrat. Während die letzten beiden Ester aus Fettsäuren und verschiedenen hochmolekularen, meist einwertigen Alkoholen sind, leiten sich die natürlichen Fette und fetten Oele ganz allgemein von einem und demselben dreiwertigen Alkohol, dem Glyzerin, ab, und zwar sind seine sämtlichen drei Alkoholwasserstoffatome durch die Reste hochmolekularer Fettsäuren ersetzt:



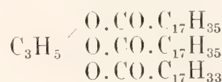






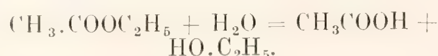
Fett	Glycerin.
$CH_2 . O . (CO . R)$	$CH_2 . OH$
$CH\ . O . (CO . R)$	$CH\ . OH$
$CH_2 . O . (CO . R)$	$CH_2 . OH$

Am Aufbau sind hauptsächlich die beiden gesättigten Fettsäuren Stearin- ($C_{18}H_{36}O_2$) und Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), sowie die ungesättigte Oelsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) beteiligt. Der Oelsäureester, meist Triolein genannt, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, der Stearin- und der Palmitinester (Tristearin bezw. Tripalmitin) sind dagegen fest. Alle natürlichen Fette sind Gemische aller drei Ester. Je nachdem, ob der Oelsäureester vorwiegt oder nicht, sind sie flüssig oder fest. Zum Teil enthalten sie auch gemischte Ester, wie Oleodistearin



$$C_3H_5 \begin{cases} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{33} \end{cases}$$

Allen Estern gemeinsam ist die Eigenschaft, durch Hydrolyse zu zerfallen in Säure und Alkohol, woraus sie unter Abspaltung von Wasser erhalten werden können, z. B.:

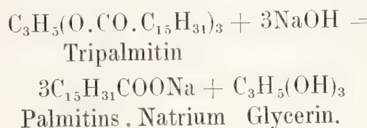


$$CH_3.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + HO.C_2H_5.$$

Die Hydrolyse erfolgt bei den Estern mit niedrigem Molekulargewicht teilweise, wenn auch langsam, schon durch die Einwirkung des Wassers allein. Sie wird wesentlich beschleunigt durch den Zusatz kleiner Mengen

starker Säuren und noch mehr durch Basen. Die Hydrolyse der Fette wird ferner auch noch durch die Lipase bewirkt, unter welchem Namen man bestimmte, im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitete Fermente zusammenfaßt.

Die hydrolytische Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glycerin wird technisch in größtem Maßstabe ausgeführt. Bei dem seit alters her angewandten Verfahren erhitzt man die Fette mit wässeriger Natron- oder Kalilauge und erhält neben freiem Glycerin die Alkalisalze der Fettsäuren, z. B.:



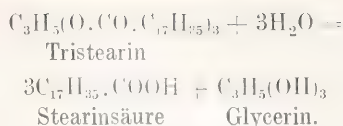
$$C_3H_5(O.CO.C_{15}H_{31})_3 + 3NaOH =$$
Tripalmitin
$$3C_{15}H_{31}COONa + C_3H_5(OH)_3$$
Palmitins. Natrium Glycerin.

Diese Alkalisalze stellen die gewöhnlichen Seifen dar, und deshalb bezeichnet man den Vorgang der hydrolytischen Spaltung nicht nur der Fette, sondern allgemein der Ester, als Verseifung. Vielfach wird der Ausdruck „Verseifung" auch auf alle möglichen anderen hydrolytischen Prozesse angewendet.

Die Verseifung der Fette durch wässerige Alkalien verläuft verhältnismäßig langsam und nicht ganz quantitativ. Der Grund dafür liegt in der Unlöslichkeit der Fette in Wasser. Benutzt man ein Medium, am besten Alkohol, in welchem sich sowohl das zu verseifende Fett, als auch das Verseifungsmittel (Alkalihydroxyd) löst, so geht die Hydrolyse viel glatter vonstatten. Deshalb führt man die Verseifung von Fetten im Laboratorium seit langem in alkoholischer Lösung aus, besonders auch, wenn es sich um die Analyse der Fette handelt. Man kocht dann eine gewogene Menge Fett in alkoholischer Lösung mit überschüssiger Alkalilauge bekannten Gehalts bis die Verseifung vollständig ist und titriert den Ueberschuß des Alkalis zurück (Verseifungszahl).

Ebenso wie durch Alkalien kann man die Verseifung der Fette auch durch Bleioxyd bewirken. Man erhält dann natürlich statt der Alkalisalze die Bleisalze der Fettsäuren, die in Wasser unlöslich sind und als Bleipflaster in der Pharmazie Verwendung finden.

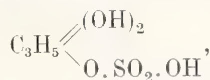
Da die Technik beide hydrolytischen Spaltprodukte der Fette, Fettsäuren und Glycerin, in möglichster Reinheit braucht, hat man versucht, das alte unvollkommene Verfahren der Verseifung mittels wässeriger Alkalien zu verbessern. Am vorteilhaftesten wäre es offenbar, wenn die Hydrolyse sich mit Wasser allein durchführen ließe, denn dann würde man sowohl das Glycerin als auch die Fettsäuren gleich ganz rein erhalten.



$$C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_3 + 3H_2O =$$
Tristearin
$$3C_{17}H_{35}.COOH + C_3H_5(OH)_3$$
Stearinsäure Glycerin.

Das gelingt zwar, wenn man in Druckkesseln Wasserdampf von 200°, was einem Druck von 15 Atmosphären entspricht, einwirken läßt, beide Spaltungsprodukte erleiden aber bei der hohen Temperatur schon geringe Zersetzung, so daß das Verfahren in dieser Form technisch nicht brauchbar ist. Es hat sich aber gezeigt, daß man mit einer Temperatur von 170 bis 180° und 8 bis 10 Atmosphären Druck auskommt, wenn man dem Wasser eine kleine Menge einer Base, wie Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd zusetzt. Das eigentlich verseifende Agens ist auch hier das Wasser, die Base wirkt mehr katalytisch, denn ein kleiner Bruchteil der theoretisch erforderlichen Menge ist ausreichend.

Die Verseifung der Fette kann auch durch konzentrierte Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 110° bewirkt werden. Die Schwefelsäureester des Glycerins, z. B.



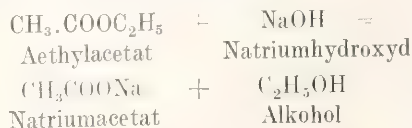
$$C_3H_5\begin{matrix}\diagup (OH)_2 \\ \diagdown O.SO_2.OH\end{matrix},$$

die zunächst entstehen, werden durch Wasser wieder in Glycerin und Schwefelsäure zerlegt, so daß die Wirkung der Schwefelsäure hier auch eine mehr katalytische ist.

Seit etwa einem Jahrzehnt hat man auch die fettspaltenden Enzyme, die Lipasen, zur technischen Verseifung der Fette nutzbar gemacht. Derartige Enzyme sind in Pflanzensamen, besonders reichlich in dem Rizinussamen enthalten, der auch, zumal in entöltem Zustande, sehr billig zu beschaffen ist. Man kann entweder den Rizinussamen direkt verwenden, oder, was heute meist geschieht, erst seinen Fermentgehalt durch geeignete Behandlung anreichern. Die Hydrolyse der Fette durch diese Enzyme geht bei Temperaturen zwischen 10 und 40° vor sich, besonders lebhaft, wenn eine geringe Menge Säure vorhanden ist.

Eine Verseifung der Fette zu Glycerin und Fettsäuren tritt auch bei der Verdauung im Darm ein.

3b) Verseifungsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Verseifung eines Esters zu Säure und Alkohol ist schon frühzeitig untersucht worden, und zwar besonders an dem Beispiel der Verseifung von Aethylacetat durch Natronlauge:



$$CH_3.COOC_2H_5 + NaOH =$$
Aethylacetat Natriumhydroxyd
$$CH_3COONa + C_2H_5OH$$
Natriumacetat Alkohol

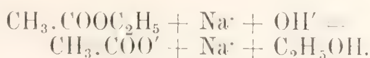
Da die Base verbraucht wird, läßt sich das Fortschreiten der Reaktion auf titrimetrischem Wege bequem verfolgen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick dem Produkte der dann gerade bestehenden Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe proportional sein. Nennen wir die Reaktionsgeschwindigkeit v, die Konzentration des Esters c_1, diejenige des Natriumhydroxyds c_2 und k eine Konstante, so müßte also die Gleichung $v = c_1 . c_2 . k$ gelten. Ihre Richtigkeit ist durch den Versuch bestätigt worden, wenigstens soweit starke Basen in Betracht kommen. Die folgende kleine Tabelle (nach Nernst), die für die Verseifung von Aethylacetat mittels Natriumhydroxyd bei 10° gilt, zeigt die ausgezeichnete Uebereinstimmung der k-Werte.

Zeit in Minuten	Verbrauchte Anzahl ccm einer 0,0429 n-Säurelösung	k
0	61,95	—
4,89	50,51	2,36
10,37	42,40	2,38
28,18	29,35	2,33
∞	14,92	—

Weitere Versuche haben gelehrt, daß alle starken Basen bei gleicher Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit in gleicher Weise beeinflussen. Bei Anwesenheit schwacher Basen, wie z. B. von Ammoniak, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur viel kleiner, sondern es hat für sie auch die obige Geschwindigkeitsgleichung keine Gültigkeit.

Diese auf den ersten Blick unerklärlichen Verhältnisse werden bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziationstheorie sofort verständlich. Das was bei der Reaktion tatsächlich verbraucht wird, sind nämlich nicht die NaOH-Moleküle, sondern die OH'-Ionen, wie durch die Betrachtung der folgenden Gleichung ohne weiteres klar wird.

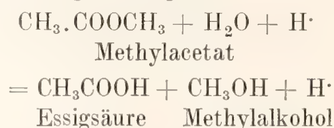


$$CH_3.COOC_2H_5 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3.COO' + Na^{\cdot} + C_2H_5OH.$$

Die Verseifungsgeschwindigkeit muß also ausschließlich durch die Konzentration der OH'-Ionen bestimmt sein. Gleich stark dissoziierte Basen müssen hiernach gleich wirksam sein, was auch der Fall ist, und die Wirkung muß um so schwächer sein, je weniger die Base dissoziiert ist. So erklärt sich die geringe Wirksamkeit des Ammoniaks und anderer schwacher Basen. Daß die Geschwindigkeitsgleichung, die sich für starke Basen so gut bewährt, für schwache Basen ohne weiteres nicht gültig ist, wird jetzt auch verständlich. Im Verlaufe der Reaktion entstehen nämlich Salze der Base, welche die Dissoziation der letzteren sehr stark zurückdrängen. Die Folge davon ist, daß die Konzentration der Hydroxylionen, und folglich auch die Verseifungsgeschwindigkeit, viel schneller abnimmt, als die Konzentration der Base selbst. Setzt man in die Geschwindigkeitsgleichung die Konzentration der OH'-Ionen ein, so gilt sie auch hier.

Für die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist also die Konzentration der OH'-Ionen maßgebend, ebenso wir für die Zuckerinversion diejenige der H˙-Ionen. Man kann deshalb durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters den Gehalt einer gegebenen Lösung an OH'-Ionen ermitteln, ähnlich wie aus der Inversionsgeschwindigkeit auf den Gehalt einer Lösung an H'-Ionen geschlossen werden kann. Wir werden noch Anwendungen dieser Methoden kennen lernen.

Ester werden ebenso wie durch Hydroxylionen auch durch Wasserstoffionen verseift. Die Wirkung der Hydroxylionen ist aber stets viel größer als diejenige der Wasserstoffionen; beim Methylacetat z. B. übertrifft sie letztere unter sonst gleichen Bedingungen um das 1350fache. Es besteht auch sonst noch ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Methoden der Verseifung. Während nämlich die Hydroxylionen selbst mit an der Reaktion beteiligt sind, also verbraucht werden, wirken die Wasserstoffionen nur durch ihre Gegenwart, also rein katalytisch, wie z. B. aus der folgenden Gleichung hervorgeht.



$$\underset{\text{Methylacetat}}{CH_3.COOCH_3} + H_2O + H^{\cdot} = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + H^{\cdot}$$

Der Gleichung nach sollte man erwarten, daß die Reaktion, ebenso wie die Verseifung durch Natronlauge, bimolekular ist. In Wirklichkeit ist sie aber monomolekular, weil die Konzentration des in großem Ueberschuß vorhandenen Wassers, ebenso wie bei der Rohrzuckerinversion, praktisch konstant bleibt. Die Geschwindigkeit (v) ist also ausschließlich von der Konzentration des Methylazetats (c) abhängig.

$$v = k . c.$$

Die Konstante hat bei gleicher Temperatur verschiedene Werte, je nach dem Gehalt der Lösung an Wasserstoffionen und kann, ebenso wie die Inversionskonstante, als Maß dafür dienen. Für diesen Zweck hat man hauptsächlich die „Methylacetatkatalyse“ benutzt. Der Fortgang der Reaktion kann auch hier titrimetrisch leicht verfolgt

werden. Man könnte glauben, daß der Verlauf der Reaktion durch die bei ihr entstehende Essigsäure kompliziert wird. Das ist jedoch nicht der Fall, vorausgesetzt, daß die Konzentration der zu untersuchenden Lösung an Wasserstoffionen von vornherein nicht zu gering ist. Dann wird nämlich durch den Ueberschuß an Wasserstoffionen die Dissoziation der Essigsäure praktisch vollständig zurückgedrängt.

Wenn man die Verseifung eines Esters durch reines Wasser bewirkt, so macht sich allerdings das allmähliche Auftreten von Essigsäure und das damit verbundene Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration geltend und zwar in sehr interessanter Weise. Zuerst bewirken die Hydroxylionen des Wassers die Verseifung. Ihre Konzentration wird aber allmählich verringert durch die bei dem Prozeß entstehende Essigsäure und die Folge davon ist, daß die Geschwindigkeit der Reaktion kleiner wird. Nun wird aber, wie wir gesehen haben, die Verseifung auch durch Wasserstoffionen beschleunigt, wenn auch weniger als durch Hydroxylionen. Wenn sich genügend Wasserstoffionen gebildet haben, steigt infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit wieder an, nachdem sie vorher auf ein Minimum gesunken war.

Die Gleichungen, welche wir im voraufgehenden für die Verseifungsgeschwindigkeit gültig gefunden haben, sind es nur dann, wenn die Verseifung praktisch vollständig zu Ende geht. Das ist aber gewöhnlich nicht der Fall, vielmehr macht die Reaktion Halt lange bevor die ganze vorhandene Menge Ester zu Säure und Alkohol verseift ist. Bringt man z. B. äquimolekulare Mengen Aethylacetat und Wasser zusammen, so kommt die Reaktion schon zum Stillstand, wenn ungefähr $^1/_3$ der angewandten Menge Ester hydrolysiert ist. Die Ursache liegt darin, daß die Verseifungsprodukte, Essigsäure und Alkohol, das Bestreben haben, Ester und Wasser wieder zurückzubilden. Die Reaktion führt demnach zu einem Gleichgewichtszustand, den man auch erreicht, wenn man statt von Ester und Wasser, von Säure und Alkohol ausgeht. Die Esterverseifung ist also eine umkehrbare Reaktion:


$$\text{Ester} + \text{Wasser} \rightleftarrows \text{Säure} + \text{Alkohol}.$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion von links nach rechts ist gegeben durch die Gleichung

$$\text{I.}\quad v_1 = [\text{Ester}] \, . \, [\text{Wasser}] \, . \, k_1,$$

worin v_1 die jeweilige Geschwindigkeit, k_1 die Geschwindigkeitskonstante und die Zeichen [Ester] und [Wasser] die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. Für die Geschwindigkeit der Reaktion in umgekehrter Richtung, also der Esterbildung, gilt die ganz analoge Gleichung

$$\text{II.}\quad v_2 = [\text{Säure}] \, . \, [\text{Alkohol}] \, . \, k_2.$$

Die wirklich gemessene Verseifungsgeschwindigkeit entspricht der Gleichung I nur im ersten Augenblick. Sobald sich aber Säure und Alkohol in etwas größerer Menge gebildet haben, macht sich deren Tendenz, sich wieder in Ester und Wasser umzusetzen, bemerkbar und die Esterbildung arbeitet der Esterverseifung entgegen. Die Geschwindigkeit v_1 wird also um die Geschwindigkeit v_2 vermindert und die Gesamtgeschwindigkeit V ergibt sich zu:

$$V = v_1 - v_2 = [\text{Ester}].[\text{Wasser}].k_1 - [\text{Säure}].[\text{Alkohol}].k_2.$$

Die Reaktion kommt zur Ruhe, wenn v_1 gleich v_2 geworden ist. Dann gilt demnach die Gleichung

$$[\text{Ester}].[\text{Wasser}].k_1 = [\text{Säure}].[\text{Alkohol}].k_2$$

oder

$$\frac{[\text{Ester}].[\text{Wasser}]}{[\text{Säure}].[\text{Alkohol}]} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

Diese Gleichung stellt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Zustand des Gleichgewichtes dar. Sie besagt, daß gegebene Mengen Ester, Säure, Alkohol und Wasser nur dann dauernd nebeneinander existieren können, wenn das Verhältnis ihrer Konzentrationen der Gleichung entspricht, und sie setzt uns in den Stand, wenn die Gleichgewichtskonstante K bekannt ist, vorauszusagen, wieweit die Verseifung eines Esters oder seine Bildung unter gegebenen Bedingungen günstigstenfalls fortschreiten kann.

4. Hydrolyse des Eiweißes. Die Eiweißkörper, die auch Proteine genannt werden, gehören ebenso wie die Kohlehydrate und die Fette zu unseren Nahrungsstoffen. Sie enthalten nicht nur die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, wie die anderen beiden Gruppen, sondern außerdem noch Stickstoff und Schwefel. Die sehr unangenehmen physikalischen Eigenschaften (Proteine sind meist amorph, gehören zu den Kolloiden und sind deshalb schwer rein zu bekommen) und die äußerst komplizierte Zusammensetzung (unter der Annahme, daß nur ein Atom Schwefel im Molekül enthalten ist, berechnen sich schon Molekulargewichte von 2000 und mehr) haben der Aufklärung dieser physiologisch so überaus wichtigen Substanzen schier unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet.

Von allen Versuchen, die Proteine zum Zwecke der Konstitutionsaufklärung zu spalten, hat nur die Spaltung durch Hydrolyse Erfolg gehabt und hat uns den ersten und einzigen Einblick in den Bau des Mole-

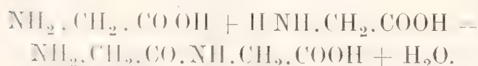
küls gegeben. Das ist insofern bemerkenswert, als die Hydrolyse uns auch über die Konstitution der höhermolekularen Kohlehydrate und der Fette zuerst Klarheit verschafft hat.

Die Hydrolyse der Proteine kann durch Säuren oder Alkalien bewirkt werden, am besten durch Kochen mit rauchender Salzsäure oder mit 25prozentiger Schwefelsäure. Dabei zerfällt das Molekül in zahlreiche meist gut kristallisierende Spaltstücke von einfacher Struktur, die Aminosäuren. Die Trennung der verschiedenen Aminosäuren voneinander ist nicht ganz leicht, gelingt aber nach E. Fischer durch Veresterung des Säuregemenges und fraktionierte Destillation der Ester im Vakuum.

Die Hydrolyse führt bei allen Proteinen in der Hauptsache zu denselben Aminosäuren, nur ihr Mengenverhältnis ist verschieden. Es sind etwa die folgenden (nach Diels): Glykokoll, Aminoisovaleriansäure, Leucin, Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, β-Phenylalanin, Tyrosin, Prolin, Cystin, Lysin und Arginin.

Die Hydrolyse der Proteine kann auch durch die verdauenden Fermente des Magen-Darmkanals, wie Trypsin und Pepsin, bewirkt werden. Sie nimmt dann einen viel gemäßigteren Verlauf als mit Säuren, so daß sich Stoffe fassen lassen, die ihrem Charakter nach zwischen den Proteinen und den Aminosäuren stehen, die Albumosen und die Peptone. Letztere stehen den Aminosäuren, erstere den Proteinen am nächsten. Schreitet die Hydrolyse weiter fort, so entstehen noch einfachere Verbindungen, die sogenannten Polypeptide, die ihrerseits weiter hydrolysiert werden zu den Aminosäuren. Polypeptide sind auch bei der vorsichtigen Hydrolyse mittels Säuren erhalten worden.

Der Umstand, daß die Hydrolyse der Eiweißstoffe schließlich zu den Aminosäuren führt, läßt keinen Zweifel daran, daß diese die Bausteine des Eiweißmoleküls sind. Es fragt sich nur, in welcher Weise sie miteinander verknüpft sind. Von vornherein war es am nächstliegenden anzunehmen, daß die Aminogruppe des einen Moleküls mit der Karboxylgruppe eines zweiten Moleküls unter Austritt von Wasser und unter Bildung eines Amids reagiert hat, so wie es die folgende Gleichung für das einfache Beispiel der Aminoessigsäure veranschaulicht:



$$NH_2.CH_2.CO\,OH + H\,NH.CH_2.COOH = NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH + H_2O.$$

Da das Reaktionsprodukt wieder sowohl eine Amino-, wie auch eine Karboxylgruppe enthält, kann sich die Amidbildung mit der gleichen oder mit anderen Aminosäuren beliebig oft wiederholen. Es können also auf diese Weise die verschiedenartigsten Aminosäuren zu einem Molekülkomplex von beliebiger Größe zusammentreten. Verbindungen von dieser Struktur nennt Fischer Polypeptide. Die Vermutung, daß in den Eiweißstoffen die Aminosäuren in ähnlicher Weise aneinander gekettet sind, wie in diesen synthetischen Polypeptiden, hat dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß unter den Produkten der gemäßigten Hydrolyse von Eiweiß Polypeptide aufgefunden worden sind, die sich als durchaus identisch erwiesen haben mit Polypeptiden, die bereits vorher synthetisiert worden waren.

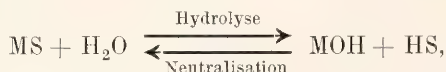
5. Hydrolyse der Salze. 5a) Allgemeines. Viele chemisch neutrale Salze lösen sich mit alkalischer Reaktion in Wasser auf, z. B. Soda, Cyankalium und Seife. Die Lösungen anderer Salze, z. B. von Zinkchlorid, Kupfersulfat und Eisenchlorid reagieren sauer. Das Wasser zerlegt also die betreffenden Salze in ihre Bestandteile, Säure und Base; oder mit anderen Worten, die Salze erleiden Hydrolyse. Den Vorgang der Hydrolyse veranschaulicht folgende Gleichung, worin M ein Metall und S einen Säurerest bedeuten:



$$MS + H_2O = MOH + HS.$$

Die Gleichung von rechts nach links gelesen, ist der allgemeine Ausdruck für die Neutralisation einer Säure durch eine Base.

Der Neutralisationsvorgang gehört also zu den umkehrbaren Reaktionen,



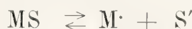
$$MS + H_2O \underset{\text{Neutralisation}}{\overset{\text{Hydrolyse}}{\rightleftarrows}} MOH + HS,$$

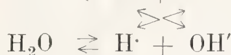
und man sollte deshalb erwarten, daß alle Salze hydrolysiert werden. Genau genommen ist das auch der Fall, aber bei den Salzen von starken Basen mit starken Säuren ist die Hydrolyse so geringfügig, daß wir sie mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht nachweisen können. Deutlich in die Erscheinung tritt sie nur bei Salzen starker Basen mit schwachen Säuren und bei Salzen starker Säuren mit schwachen Basen. Im ersten Falle reagiert die Lösung alkalisch, im zweiten sauer.

Gewöhnlich bleiben die Produkte der Hydrolyse, auch wenn es sich z. B. um an und für sich schwer lösliche Metallhydroxyde handelt, gelöst. Bisweilen schreitet jedoch die Hydrolyse so weit fort, daß die Löslichkeitsgrenze eines der Bestandteile überschritten wird; dann erfolgt Ausscheidung. Das kann z. B. bei Wismut- und Antimonsalzen geschehen.

Der sehr merkwürdige Vorgang der Hydrolyse von Salzen wird verständlich, wenn man die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu Rate zieht. Nach ihr sind in

wässerigen Salzlösungen nicht nur die Ionen des betreffenden Salzes neben undissoziierten Molekülen desselben vorhanden, sondern ferner noch, wenn auch nur in minimaler Konzentration, die Ionen des Wassers.





$$\begin{array}{l} MS \rightleftarrows M^{\cdot} + S' \\ H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \end{array}$$

Ebenso wie die Ionen des Salzes unter Bildung der undissoziierten Verbindung miteinander reagieren, müssen sie auch mit den Ionen des Wassers in Reaktion treten, und zwar in der Richtung der beiden Pfeile, unter Bildung der betreffenden Säure (SH) und Base (MOH). Von der undissoziierten Verbindung wird soviel entstehen, daß sie mit ihren Ionen im Gleichgewicht steht, nach den folgenden Gleichungen:





$$\begin{array}{l} M^{\cdot} + OH' \rightleftarrows MOH \\ S' + H^{\cdot} \rightleftarrows SH \end{array}$$

Sind Säure und Base stark, liegt also das Gleichgewicht bei beiden ganz auf der linken Seite, so wird die Konzentration der Ionen des Wassers durch die Anwesenheit des Salzes nicht oder nur außerordentlich wenig beeinflußt. Ist aber eine der beiden schwach, so liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Bei dem Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure, z. B. bei $CuSO_4$, müssen sich wegen der geringen Dissoziation der Base größere Mengen davon bilden. Dazu werden aber Hydroxylionen des Wassers verbraucht, während die Wasserstoffionen zurückbleiben. Die Folge ist, daß die Lösung sauer reagiert. Ist der saure Bestandteil schwach, wie z. B. bei KCN, so werden dem Wasser zur Bildung der wenig dissoziierten schwachen Säure Wasserstoffionen entzogen, und die Lösung reagiert durch die zurückbleibenden Hydroxylionen alkalisch.

5b) Grad der Hydrolyse. Der Grad der Hydrolyse läßt sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes berechnen, wenn man die verschiedenen Gleichgewichte berücksichtigt, welche sich in der Lösung eines hydrolysierten Salzes einstellen. Wir gehen dabei von der allgemeinen Hydrolysengleichung



$$MS + H_2O \rightleftarrows MOH + HS$$

aus. Für das Gleichgewicht liefert uns das Massenwirkungsgesetz die Gleichung

$$\frac{[MS].[H_2O]}{[MOH].[HS]} = K,$$

worin die Zeichen [MS], [HS] usw. die Konzentrationen der betreffenden Bestandteile und K die Gleichgewichtskonstante, hier auch als Hydrolysenkonstante bezeichnet, bedeuten. Der Grad der Hydrolyse ist, wie wir gesehen haben, in hohem Maße von den Dissoziationsgraden der betreffenden Säure, Base und des Wassers abhängig. Wir müssen deshalb, um die Verhältnisse ganz übersehen zu können, diese in der obigen Gleichung mit berücksichtigen. Für die in Betracht kommenden vier Reaktionen

1. $MS \rightleftarrows M^{\cdot} + S'$
2. $MOH \rightleftarrows M^{\cdot} + OH'$
3. $SH \rightleftarrows S' + H^{\cdot}$
4. $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$

liefert das Massenwirkungsgesetz folgende Gleichungen, in welchen die Gleichgewichtskonstanten fortlaufend mit k_1 bis k_4 bezeichnet sind.

$$k_1 = \frac{[M^{\cdot}].[S]}{[MS]}; \quad k_2 = \frac{[M^{\cdot}].[OH']}{[MOH]};$$

$$k_3 = \frac{[S'].[H.]}{[SH]}; \quad k_4 = \frac{[H^{\cdot}].[OH']}{[HOH]}.$$

Wenn man aus diesen Gleichungen die Werte für die undissoziierten Bestandteile berechnet und sie in die obige Hydrolysengleichung einsetzt, so erhält man

$$K = \frac{k_1 . k_4}{k_2 . k_3}.$$

Diese Gleichung gibt über alle Erscheinungen bei der Hydrolyse Aufschluß. Sie sagt uns, daß die Hydrolyse um so weiter fortschreitet, je kleiner k_2 und k_3 sind, je weniger dissoziiert oder je schwächer also Base und Säure sind; und je größer k_4 ist, je weitgehender das Wasser in seine Ionen zerfallen ist. Da die Dissoziation des Wassers mit steigender Temperatur stark zunimmt, sind die Salze demnach unter sonst gleichen Bedingungen in der Hitze viel weitgehender hydrolytisch gespalten als in der Kälte.

Ferner gestattet die Gleichung den Grad der Hydrolyse aus den Dissoziationskonstanten der Komponenten zu berechnen. Kennt man andererseits die Hydrolysenkonstante und drei der anderen Gleichgewichtskonstanten, so ergibt sich daraus die fünfte Konstante. So ist die Dissoziationskonstante des Wassers und diejenige mancher schwacher Säuren und Basen bestimmt worden.

Mit den durch Rechnung für den Grad der hydrolytischen Spaltung gefundenen Werten stimmen die gemessenen gut überein. Zur experimentellen Ermittlung des Hydrolysengrades kann man bei Salzen starker Basen mit schwachen Säuren die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters benutzen, die ja von der Konzentration der OH'-Ionen abhängig ist. Bei Lösungen von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen läßt sich der Gehalt an Wasserstoffionen, und also auch der Hydrolysengrad, aus der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker oder besser

aus der Wasserstoffionenkatalyse der Esterverseifung ermitteln. Mit dem gleichen Erfolg sind auch noch verschiedene andere Reaktionen benutzt worden, deren Geschwindigkeit von der Konzentration der OH'- oder der H˙-Ionen abhängig ist.

Die folgende Tabelle enthält für einige Salze den Grad der hydrolytischen Spaltung in $^1/_{10}$ n-Lösung und bei 25° (nach Nernst).

Kaliumcyanid	1,12 %
Natriumkarbonat	3,17 „
Kaliumphenolat	3,05 „
Borax	0,5 „
Natriumacetat	0,008 „

Literatur. ***Meyer-Jacobson***, *Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig.* — ***v. Richter-Anschütz***, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bonn.* — ***Hollemann***, *Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig.* — ***Diels***, *Einführung in die organische Chemie. Leipzig.* — ***Nernst***, *Theoretische Chemie. Stuttgart.* — ***Ostwald***, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig.* — ***van 't Hoff***, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Braunschweig.* — ***Arrhenius***, *Theorien der Chemie. Leipzig.* — ***Derselbe***, *Theories of Solutions. New Haven.* — ***Herz***, *Leitfaden der theoretischen Chemie. Stuttgart.* — ***Höber***, *Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. Leipzig.* — ***Abderhalden***, *Lehrbuch der physiologischen Chemie. Berlin und Wien.*

O. Mumm.

Hydroxyde.

Hydroxyde nennt man Verbindungen, welche die einwertige „Hydroxyl"gruppe — OH enthalten; über die anorganischen Hydroxyde sind die Kapitel von den mit der Hydroxylgruppe verbundenen Elementen und Gruppen nachzusehen (vgl. auch den Artikel „Basen"). Die organischen Hydroxyde werden in den Artikeln „Alkohole", „Phenole", „Säuren", ferner in den Spezialartikeln, z. B. „Naphtalingruppe", „Pyridingruppe" u. a. beschrieben.

Hypnose.

1. Geschichtliches. 2. Das Symptomenbild der Hypnose: a) Typen hypnotischer Erscheinungen; b) Das angebliche Auftreten besonderer Fähigkeiten in der Hypnose. 3. Die Theorie der Hypnose: a) Die Suggestibilität; b) Die Mittel zum Hervorbringen der Hypnose; c) Die physiologischen Vorgänge im Gehirn bei der Hypnose. 4. Die praktische Bedeutung der Hypnose: a) Die therapeutische Bedeutung der Hypnose; b) Die forensische Bedeutung der Hypnose. 5. Die sogenannte Hypnose der Tiere: a) Geschichtliches; b) Physiologische Analyse der sogenannten Hypnose der Tiere.

Mit „Hypnose" wird seit der Einführung des Wortes „Hypnotismus" durch den um dieses Gebiet sehr verdienten schottischen Arzt James Braid in wenig glücklicher Weise ein Zustand bezeichnet, der mit dem Schlaf (ὕπνος) nicht das geringste zu tun hat. Auch etwas Mystisches, das man in älterer Zeit an diesem Zustande erblickte und das Laien in neuerer Zeit infolge seiner Verwechselung mit dem sogenannten Spiritismus wieder in ihm gesehen haben, haftet diesem Zustande schlechterdings nicht im mindesten an. Zu dem Unfug des Spiritismus hat die Hypnose keinerlei Beziehung. Bei der Hypnose handelt es sich vielmehr um einen Wachzustand, der durch manche Besonderheiten sich vom normalen Wachzustand in gewissem Grade unterscheidet, im übrigen aber genau wie dieser durchaus der physiologischen und psychologischen Analyse zugänglich ist und ebenso wie dieser allmählich immer genauer erforscht wird.

1. Geschichtliches. Hypnotische Zustände von mehr oder weniger ausgesprochenem Charakter sind überall und zu allen Zeiten vorgekommen, wo auch immer Menschen leben und gelebt haben. Es ist auch ganz zweifellos, daß man bereits in sehr frühen Zeiten solche Zustände beobachtet und zu bestimmten, vor allem religiösen Zwecken mehr oder weniger zielbewußt ausgenutzt hat. Bei allen Völkern des Altertums und der Neuzeit, bei Kulturvölkern ebenso wie bei Primitivstämmen haben die Priester, Schamanen und Medizinmänner von jeher es verstanden, Leute, sei es durch allerlei geheimnisvolle Vornahmen, sei es durch den autoritativen Nimbus ihrer Persönlichkeit in eine geistige Verfassung zu bringen, in der sie kritiklos und blind alles glaubten, was man wünschte, und in der man auch Sinnestäuschungen in Gestalt von Göttererscheinungen und anderen Wundern hervorrufen konnte. Das alles hat in älteren Zeiten und auf primitiveren Kulturstufen entsprechend der geringeren Entwickelung des kritischen Denkens im täglichen Leben sogar eine viel größere Rolle gespielt als heute. Aber daß man durch besonders extreme Fälle von Leichtgläubigkeit und Einbildungsvermögen, die durch bestimmte Maßnahmen produziert werden konnten, sich wissenschaftlich veranlaßt sah, nach den „Ursachen" dieser seltsamen persönlichen oder gegenständlichen Einflüsse zu forschen, geschah erst in neuerer Zeit. Entsprechend den jeweiligen naturwissenschaftlichen Vorstellungen sah man

diese „Ursachen“ in verschiedenen, mehr oder weniger geheimnisvollen oder bekannten Faktoren. Vor allem spielte ein „Fluidum“, das von den Menschen oder Gegenständen ausgehen sollte, eine große Rolle bei der Erklärung solcher auffallenden Wirkungen auf die Vorstellungen und den Willen des Menschen. Wegen der in gleichem Maße geheimnisvollen Wirkungen des Magneten auf Eisen wurde schon im XVI. und XVII. Jahrhundert diese Beeinflussung auch beim Menschen als eine magnetische betrachtet. Besonders aber hat im XVIII. Jahrhundert der bekannte Wiener Arzt Mesmer (1734 bis 1815) die Lehre vom „tierischen Magnetismus“ entwickelt. Mesmer glaubte anfangs, daß der Magnet selbst einen Einfluß auf den menschlichen Organismus ausübe, und wendete den Magnetismus viel als Heilfaktor an. Was er dabei von Wirkungen beobachtete, beruhte auf Hypnose. Er überzeugte sich dann auch später, daß der „tierische Magnetismus“, d. h. in seinem Sinne das magnetische Fluidum, durch das der Mensch auf den Menschen wirke, von dem mineralischen Magnetismus wesentlich verschieden sei. Mesmer einfach als Schwindler zu betrachten, geht nicht an. Er glaubte offenbar selbst fest an seine Theorien und hat zweifellos das Verdienst, zum ersten Male die wissenschaftlichen Kreise auf einen wichtigen Tatsachenkomplex aufmerksam gemacht zu haben, wenn auch seine Anschauungen zum größten Teile hier Ablehnung erfuhren. Dennoch breitete sich der „Mesmerismus“ immer weiter aus und der Mystizismus, der ihm anhaftete, erregte die Gemüter bis weit in die zweite Hälfte des XIX. Jahrhunderts hinein. Wissenschaftliche Gesellschaften gaben Gutachten darüber ab, Aerzte traten dafür ein und dagegen auf, und sogenannte „Magnetiseure“ durchzogen die Länder und gaben öffentliche Vorstellungen.

Der Erste, der in nüchterner Weise die Tatsachen wissenschaftlich studierte, war seit 1841 der schottische Arzt James Braid. Braid unternahm eine Nachprüfung der bekannten Experimente der Mesmeristen, von denen er glaubte, daß sie auf Täuschung beruhen. Er überzeugte sich aber bald, daß wirklich, auch unter Ausschluß jeder Täuschung, eine Reihe der von Mesmer angegebenen Versuche gelingen, und analysierte dieselben nun kritisch weiter. Dabei fand er, daß sie weder durch Magnetismus noch durch ein mystisches Fluidum bedingt sind, sondern daß es sich ganz allein handelt um eine enorm gesteigerte Einbildungskraft und Leichtgläubigkeit der Versuchspersonen. Durch geeignete Mittel — Braid benutzte meistens das langdauernde Anstarrenlassen von irgendwelchen leblosen Gegenständen — gelingt es, manche Personen in eine Geistesverfassung zu versetzen, in der sie leichtgläubig und kritiklos alle möglichen, selbst absurde Vorstellungen annehmen, die man ihnen erweckt und in der sie selbst Schmerzen nicht empfinden, wenn man ihnen einbildet, sie wären verschwunden. Braid nannte diese abnorme Geistesverfassung „Hypnotismus“ und benutzte den Hypnotismus bereits zur Anästhesierung von Patienten bei chirurgischen Operationen. Durch zahllose Experimente zeigte er zum ersten Male, daß schlechterdings keinerlei mystische Kraft, sondern nur ein sehr hoher künstlich gesteigerter Grad von Leichtgläubigkeit dem ganzen Tatsachenkomplex zugrunde liegt.

In der Folgezeit beschäftigten sich nunmehr eine ganze Reihe von namhaften Aerzten und Physiologen mit dem Hypnotismus, so in Frankreich besonders Liébault, Bernheim, Richet, Charcot, in Deutschland Heidenhain, Grützner, Preyer, Moll, Dessoir, Vogt, in England Hack Tuke, Langley, Kingsburg, in Oesterreich Krafft-Ebing, in der Schweiz Forel, in Italien Lombroso, Morselli u. a. Der Hypnotismus oder — wie man den Zustand später nannte — die „Hypnose“ wurde von Aerzten, besonders von Psychiatern in großem Umfange therapeutisch verwertet. Durch öffentliche Vorführungen machte sie namentlich der professionelle dänische „Hypnotiseur“ Hansen in ganz Europa beim großen Publikum bekannt und zahlreiche andere „Hypnotiseure“ folgten seinem Beispiel. Die Hypnose wurde in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts bald so populär, daß überall hypnotische Séancen abgehalten und selbst in Privatgesellschaften hypnotische Experimente zur Unterhaltung veranstaltet wurden, genau wie zur Zeit Mesmers, bis man erkannte, daß diese Experimente unter Umständen auf gewisse Personen einen nachteiligen, ja sehr bedenklichen Einfluß auszuüben vermögen und bis dann gesetzlich die Veranstaltung hypnotischer Vorstellungen untersagt wurde.

Trotz des umfangreichen Studiums der Hypnose haben sich aber bis heute selbst vielfach in wissenschaftlichen Kreisen noch manche irrige Anschauungen über dieses Gebiet erhalten, die nur langsam einer nüchternen und kritischen Auffassung weichen.

2. Das Symptomenbild der Hypnose. Im Grunde genommen ist der Symptomenkomplex der Hypnose ein unbegrenztes Gebiet, denn er ist so umfassend wie Inhalt und Ausdruck des Vorstellungs- und Willenslebens beim Menschen überhaupt. Es kann sich daher hier nur darum handeln, den Zustand der Hypnose durch einzelne allgemeine oder besonders auf-

[illegible] Symptome zu charakterisieren und vor allem angebliche Symptome aus seinem Bilde zu eliminieren. Dazu ist es zweckmäßig, zunächst einige ausgesprochene Typen von hypnotischen Erscheinungen zu betrachten.

2a) Typen hypnotischer Erscheinungen. Zu den gewöhnlichsten Symptomen im Zustande der Hypnose gehören die Beeinflussungen des psychomotorischen Gebietes. Wenn jemandem, der sich in Hypnose befindet, gesagt wird, er solle eine bestimmte Bewegung ausführen, so führt er sie aus, falls sie überhaupt willkürlich ausgeführt werden kann, selbst wenn die Bewegung zwecklos, unsinnig, lächerlich ist. Hier handelt es sich also um Erregungen der motorischen Sphäre des Großhirns, die durch den Befehl hervorgebracht und nicht durch die Kontrolle kritischer Ueberlegungen in ihrer Ausführung beeinflußt werden. Eine nicht selten vorkommende Form der motorischen Erregung ist die „Katalepsie“, d. i. eine länger dauernde tonische Kontraktion der Muskeln. Hebt man z. B. den Arm der Versuchsperson in die Höhe und läßt man ihn los, so bleibt der Arm, wenn die Versuchsperson denkt, sie solle den Arm hochhalten, nicht selten so lange in dieser Stellung bis die Ermüdung ihn allmählich zum Sinken bringt. Hier liegt eine tonische Impulsentladung von seiten der psychomotorischen Sphäre des Großhirns vor, die häufig je nach Stellung, die man dem Arm oder dem Kopf oder dem Rumpf usw. passiv gibt, aktiv modifiziert wird, so daß die Versuchsperson in jeder beliebigen, bizarren Haltung, die ihr der Experimentator erteilt, verharrt. Man spricht dabei von einer „Flexibilitas cerea“, wenn man bei der passiven Aenderung der Stellung eines Körperteils einen gewissen Widerstand der Muskeln an der Versuchsperson fühlt, bei dessen Ueberwindung man gelegentlich auch eine Art leichten Knirschens in den Händen verspürt. Die tonische Kontraktion kann sich auf Befehl auch auf sämtliche Skelettmuskeln des Körpers erstrecken und bei einigermaßen muskelkräftigen Personen so stark sein, daß man die Versuchsperson so auf zwei weit auseinandergerückte Stühle legen kann, daß der Hinterkopf auf der Sitzkante des einen ruht, während die Hacken auf der des anderen liegen und der ganze übrige Körper ohne Unterstützung bleibt. Ebenso wie motorische Erregungen können auch motorische Hemmungen auf Befehl entstehen, sei es, daß kontrahierte Muskeln erschlafft werden, sei es, daß in Ruhe befindliche Muskeln nicht kontrahiert werden können. In diesem Falle ist z. B. die Versuchsperson nicht imstande, den erhobenen Arm sinken zu lassen oder vom Stuhl aufzustehen.

Eine zweite Gruppe von Symptomen besteht in Beeinflussungen der sensorischen Sphäre. Die Versuchsperson kann auf Befehl lokalisierte oder allgemeine Anästhesien oder Hyperästhesien zeigen. Eine Nadel kann z. B., ohne daß die geringste Empfindung entsteht, durch die Haut gestochen werden. Andererseits kann die leiseste Berührung der Haut bereits heftige Schmerzen hervorrufen. An diese einfachen Sensibilitätsstörungen schließen sich auf das Engste an die komplizierteren Sinnestäuschungen. Auf Anregung des Experimentators können „positive Halluzinationen“ bei der Versuchsperson entstehen, sei es, daß wirklich vorhandene Gegenstände falsch gedeutet, sei es, daß gar nicht vorhandene Dinge halluzinatorisch wahrgenommen werden. Eine Kartoffel, ein zusammengeballtes Stück Papier wird als Apfel angesehen und behandelt. Ein großer, bissiger Hund wird halluzinatorisch gesehen, wo überhaupt kein Gegenstand ist. Umgekehrt können vom Experimentator auch sogenannte „negative Halluzinationen“ hervorgerufen werden, indem z. B. Gegenstände, die sich im Gesichtsfelde befinden, vollkommen aus dem Bewußtsein ausgeschaltet werden. Eine Person, die im Zimmer ist, wird auf Befehl des Experimentators nicht gesehen, wohl aber kann ihre Stimme gehört werden oder umgekehrt. So vermag ferner der Experimentator bei der Versuchsperson jede beliebige Vorstellung durch Worte oder Handlungen zu erwecken. Sie wird kritiklos hingenommen. Das wird besonders auffällig, wenn die Vorstellung vollkommen absurd ist. Erzählt z. B. der Experimentator ernsthaft, daß gestern Nachmittag der Sultan mit dem Papst im Café Bauer Schach gespielt hätte, so wird diese bizarre Mitteilung auch ernsthaft von der Versuchsperson hingenommen. Seltener und wohl immer nur im engsten Anschluß an entsprechende Direktiven des Experimentators findet ein assoziatives Ausspinnen der erweckten Vorstellung statt. So kann z. B. auf Anregung des Experimentators die halluzinatorische Vorstellung eines Rosenstrauches zu den Bewegungen des Abpflückens und weiterhin des Verteilens der abgepflückten Rosen an bestimmte Personen im Zimmer führen usw. Aber es ist charakteristisch für den Zustand der Hypnose, daß dieses assoziative Fortführen der gegebenen Suggestion niemals von selbst größere Dimensionen annimmt. Im Gegenteil, die Versuchsperson hält sich fast immer auf das allerengste an die gegebene Suggestion und hält diese häufig zähe fest. Ja, es ist eine ganz gewöhnliche Erscheinung, daß die Versuchsperson automatisch nur

alles das tut, was ihr gesagt wird oder was sie den Experimentator tun sieht. Es besteht häufig sogar die Neigung, rein automatisch dem Experimentator jede Bewegung nachzumachen und jedes Wort nachzusprechen. Es kann als ein ganz gewöhnliches Symptom der Hypnose bezeichnet werden, daß die Versuchsperson jede selbständige Aeußerung und jede eigene assoziative Fortführung einer Vorstellung unterläßt, wenn sie nicht durch den Experimentator dazu aufgefordert wird.

Auch das Aufhören der Bewußtseinstätigkeit, d. h. der Eintritt von Schlaf kann durch den Experimentator bei der Versuchsperson erzielt werden. Oft genügt der bloße Befehl „Schlafen Sie jetzt!", um den Eintritt des Schlafes zu veranlassen. Häufig aber muß der Versuchsperson erst durch allerlei andere Vorstellungen die Ueberzeugung mühsam aufgedrängt werden, daß sie unter den gegebenen Bedingungen wirklich schlafen kann und schlafen wird, bis endlich der Erfolg eintritt.

Schließlich bedarf noch eine Gruppe von Erscheinungen der Erwähnung, das sind die sogenannten posthypnotischen Wirkungen. Ein Auftrag, der während der Hypnose gegeben wird und erst lange nach der Rückkehr in den normalen Zustand ausgeführt werden soll, wird ausgeführt, auch wenn die Versuchsperson sich nach der Hypnose nicht mehr erinnert, was mit ihr während der Hypnose geschehen ist. Wird z. B. der Versuchsperson in der Hypnose aufgegeben, sie solle am nächsten Tage zu einer bestimmten Stunde zum Experimentator in die Wohnung kommen und aus seiner Bibliothek ein bestimmtes, ihr gänzlich unbekanntes Buch erbitten, und wird ihr dann gesagt, daß sie nach der Rückkehr aus der Hypnose jede Erinnerung an das, was mit ihr besprochen ist, verloren haben wird, so kann sie nach dem „Erwachen" tatsächlich nicht angeben, was in der Hypnose geschehen ist, kommt aber am folgenden Tage zu der angegebenen Stunde und verlangt das Buch. Fragt man die Versuchsperson in solchen Fällen, warum sie das tut, so kann sie meistens keinen Grund angeben und bekennt, daß sie einem „inneren Drange" oder „Zwange" gefolgt sei, oder sie legt sich selbst einen möglichst plausiblen Grund für ihre Handlung zurecht.

Das ist eine Reihe von typischen hypnotischen Erscheinungen, denen sich aber eine unabsehbare Zahl von speziellen und gelegentlichen Symptomen anreiht, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

2b) Das angebliche Auftreten besonderer Fähigkeiten in der Hypnose. Die eben gegebene Uebersicht über die typischen Symptome in der Hypnose enthält keinerlei Leistungen, die nicht auch willkürlich jeden Augenblick im normalen Wachzustande von der Versuchsperson hervorgebracht werden könnten. Es sind nun aber nicht selten, sogar von einzelnen angesehenen Forschern, Angaben gemacht worden über Fälle, in denen während der Hypnose bei den Versuchspersonen Fähigkeiten aufgetreten sein sollen, die der Mensch im normalen Zustande nicht besitzt, und über Leistungen, die er nicht willkürlich produzieren kann.

So glaubte z. B. Krafft-Ebing bei einer Versuchsperson eine Reihe von Leistungen beobachtet zu haben, die kein Mensch willkürlich hervorzubringen imstande ist. Diese Person — es handelte sich um eine Hystero-Epileptica — sollte z. B. in der Hypnose verborgene Magnete am Magnetismus zu erkennen vermögen, während es eine unendlich oft festgestellte Tatsache ist, daß der Magnetismus eine Energieform ist, die auf keine lebendige Substanz auch nur die geringste Wirkung ausübt. Auch die Entstehung von Blasen auf der Haut bei Auflegung eines einfachen Papierstückes, das der Versuchsperson als starkes Blasenpflaster angegeben worden war, glaubte Krafft-Ebing bei derselben Person beobachtet zu haben. Es hat sich indessen später herausgestellt, daß alle diese scheinbaren Fähigkeiten auf Täuschungen seitens der Versuchsperson beruhten. Auf die gleiche Weise ist eine ganze Anzahl ähnlich unglaubwürdiger Angaben über auffällige Fähigkeiten während der Hypnose in die wissenschaftliche Literatur gelangt, wie z. B. auch die Angabe, daß die Versuchsperson auf Befehl ihre Körpertemperatur steigern konnte und daß das Thermometer diese Temperatursteigerung anzeigte. Die Versuchspersonen bei solchen Experimenten sind meistens hysterische Individuen gewesen und es ist eine bekannte Tatsache, daß gerade zu dem Symptomenbild dieser Krankheit eine gewisse Neigung zur Simulation gehört, die sich häufig in den raffiniertesten Täuschungen äußern kann. Die Simulation muß daher bei allen hypnotischen Experimenten in der gewissenhaftesten Weise ausgeschaltet werden.

Bei der Beurteilung der Fähigkeiten, die in der Hypnose auftreten, ist aber noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen. Man befindet sich nämlich vielfach in Unkenntnis über gewisse Leistungen, die der Mensch willkürlich jeden Augenblick ausführen kann und die daher im gegebenen Falle, wenn sie in der Hypnose hervorgerufen werden, leicht als Ausdruck des Auftretens spezifischer Fähigkeiten während dieses Zustandes gedeutet werden. So hat man früher vielfach die Unterdrückung des Lidschlußreflexes bei Berührung der Cornea

als ein Symptom zur Erkennung der Hypnose aufgestellt, weil man von der falschen Voraussetzung ausging, daß dieser Reflex willkürlich im normalen Zustande nicht unterdrückt werden könne. Das ist aber unzutreffend. So hat man ferner in der Hypnose eine besondere Steigerung der Muskelleistungen zu beobachten geglaubt, weil man sich nicht klar machte, daß manche Leistungen, die auf den ersten Blick staunenerregend erscheinen, in Wirklichkeit gar keinen besonderen Aufwand an Muskelanstrengung erfordern. Auch im normalen Zustande kann ein Mensch von einigermaßen kräftiger Muskulatur sich so über zwei Stühle legen, daß er nur auf zwei Unterstützungspunkten ruht, am Kopf und an den Fersen. Nichts ist ferner leichter als die Unterarme in geringer Entfernung von der Brust horizontal so mit den Mittelfingern aneinander zu halten, daß selbst ein ziemlich kräftiger Mensch dieselben nicht seitwärts auseinanderziehen kann. Das liegt daran, daß die Beugemuskeln der Arme, welche die Versuchsperson kontrahiert, viel kräftiger sind, als die Streckmuskeln, welche derjenige kontrahieren muß, der die Arme der Versuchsperson auseinanderziehen will. Aehnliche Beispiele von Muskelleistungen, die besonders auffallend zu sein scheinen und in Wirklichkeit verhältnismäßig gering sind, gibt es mehr, und damit ist auch die Quelle zu mancherlei Täuschungen und Irrtümern gegeben. Aber noch mehr.

Eine ganze Anzahl von Leistungen, die nicht direkt vom Willen abhängig sind, kann auf indirektem Wege willkürlich hervorgebracht werden. Man kann nicht willkürlich ohne weiteres bei gewöhnlicher Zimmertemperatur Schweiß sezernieren, aber es gelingt manchem, namentlich bei einiger Uebung, auch ohne hypnotischen Befehl das Gefühl der Angst so intensiv zu reproduzieren, daß bei nicht allzu niedriger Außentemperatur ein leichter Schweißausbruch erfolgt. Hier tritt die Schweißsekretion sekundär als Begleiterscheinung eines Affektes auf, der willkürlich erweckt werden kann. In gleicher Weise kann eine mäßige Erweiterung der Hautgefäße und eine geringe Steigerung der Herzfrequenz sekundär auch ohne Hypnose von einzelnen Menschen leicht erzielt werden. Auch das Aufhören des Pulses an der Radialarterie und ein gewaltiges Absinken des Blutdruckes ist unschwer indirekt willkürlich zu ermöglichen, ohne daß die Herztätigkeit dabei direkt beeinflußt wird. Es muß nur jemand wissen, wie er es machen muß, um das zu erreichen. Dazu gehört eine geringe physiologische Kenntnis, nämlich die Kenntnis des alten Valsalvaschen Versuches, der darin besteht, daß die Lungen durch eine tiefe Inspiration stark gefüllt und dann bei Verschluß der Glottis durch eine heftige Anstrengung der Exspirationsmuskeln in diesem starken Füllungszustande komprimiert werden. Dadurch werden die Kapillaren in der Lunge verengert, so daß das Blut, das aus der Lungenarterie in die Lungen hineinströmt, nicht in genügendem Maße durch dieselben hindurch in die Lungenvenen gelangen kann. Infolgedessen tritt eine Stauung des Blutes im venösen Teil des Herzens ein und das Arteriensystem wird arm an Blut. Der Blutdruck sinkt und die Pulsschwankungen können allmählich so schwach werden, daß sie an der Radialis nicht mehr zu fühlen sind. So kann man das erstaunliche Resultat erzielen, daß man willkürlich den Puls unterdrückt. Natürlich darf der Versuch namentlich bei Personen mit krankem Zirkulationsapparat nicht zu weit getrieben werden. Auch die Weite der Pupille kann auf indirektem Wege willkürlich verändert werden, obwohl weder der Dilatator noch der Sphinkter Pupillae willkürlich direkt innerviert werden kann. Auch hierzu gehört die physiologische Kenntnis der Tatsache, daß die Weite der Pupille sich ändert je nach dem Sehen in die Ferne oder der Akkommodation für die Nähe. Die Pupille erweitert sich beim Einstellen des Auges für die Ferne, sie verengert sich bei Akkommodation für die Nähe. Hält man nun z. B. eine Kerze vor das eine Auge, so daß die Pupille infolge des Lichteinfalls etwas verengert ist und stellt man dabei das Auge, ohne es sonst weiter zu bewegen, für die Ferne ein, so erweitert sich die Pupille. Bei Akkommodation für die Nähe verengert sie sich wieder.

So können also auch ohne Hypnose eine ganze Anzahl von Leistungen, die nicht direkt dem Willen unterworfen sind, indirekt als Begleiterscheinungen oder Folgen willkürlicher Leistungen hervorgebracht werden. Diese Tatsache und ferner der Umstand, daß manche Menschen, sei es die angeborene, sei es die durch lange Uebung erworbene Fähigkeit haben, manche Leistungen willkürlich zu produzieren, die anderen nicht gelingen, wie z. B. die isolierte Innervation bestimmter Muskeln, muß bei der Frage nach den Fähigkeiten in der Hypnose im Auge behalten werden. Berücksichtigt man das, dann findet man, was leider auch in Aerztekreisen noch immer nicht allgemein bekannt ist, daß in der Hypnose keine anderen Leistungen hervorgebracht werden können, als solche, die auch im normalen Zustande willkürlich produziert werden können.

3. Die Theorie der Hypnose. Es entsteht nunmehr die Frage, wie dieses reiche und mannigfaltige Symptomenbild zu deuten ist und welches das gemeinschaftliche Prinzip ist, das eine Zusammenfassung eines so heterogenen Erscheinungskomplexes unter den einheitlichen Begriff der Hypnose rechtfertigt.

3a) Die Suggestibilität. Wenn es richtig ist, daß in der Hypnose nur Leistungen auftreten, die auch ohne Hypnose willkürlich produziert werden können, dann kann das charakteristische Moment der Hypnose nicht in diesen Leistungen selber gelegen sein, sondern in den Bedingungen, unter denen sie auftreten. Ein Ueberblick über die oben mitgeteilten Beispiele von hypnotischen Erscheinungen zeigt, daß diese sämtlich nur unter der Bedingung auftreten, daß die Vorstellung der betreffenden Leistung bei der Versuchsperson auf irgendeinem Wege hervorgerufen wird. Die Vorstellung der betreffenden Leistung ist die unerläßliche Bedingung für jedes hypnotische Symptom, aber sie ist nicht an sich allein das Kennzeichen der Hypnose. Auch im normalen Zustande ist eine willkürliche Leistung immer nur die Folge der Vorstellung dieser Tätigkeit. Was uns bei den hypnotischen Leistungen gewöhnlich auffällt, ist erst die Kritiklosigkeit, mit der die Versuchsperson die ihr erweckte Vorstellung annimmt und ernsthaft verwertet ohne Rücksicht auf ihre eigenen Erfahrungen oder die gegebene Situation. Solche Vorstellungen können durch einen Terminus technicus als „Suggestionen" bezeichnet werden. Den Begriff der Suggestion kann man daher am besten in folgender Weise definieren: Eine Suggestion ist eine Vorstellung, die bei einem Menschen von einem anderen erweckt ist und nicht der Kontrolle der Kritik unterworfen wird.

Indessen solche Suggestionen begegnen uns im täglichen Leben auf Schritt und Tritt, ohne daß wir dabei von Hypnose zu reden pflegen. Bei jedem Menschen werden von anderen, sei es durch Worte, sei es durch Schriften Vorstellungen erweckt, die nicht der Kritik unterworfen werden, weil vielen Menschen das kritische Nachdenken schwerfällt, oder die vielfach sogar nicht einmal kritisch kontrolliert werden können, weil die dazu nötigen Erfahrungen fehlen. Eine gewisse Suggestibilität besitzt daher jeder Mensch auch im normalen Zustande. Von einer Hypnose aber sprechen wir erst dann, wenn sogar leicht kontrollierbare Vorstellungen, die man bei einem Menschen erweckt hat, nicht mehr kritisch kontrolliert, sondern unbesehen hingenommen und zu Gedanken oder Handlungen verwertet werden. Der Zustand der Hypnose ist also lediglich ein Zustand über die Norm gesteigerter Suggestibilität.

Aus dieser Begriffsbestimmung der Hypnose ergibt sich die fundamentale Tatsache, daß der Zustand der Hypnose durch keinerlei scharfe Grenze vom normalen Wachzustand getrennt ist. Er unterscheidet sich von diesem nicht prinzipiell und qualitativ, sondern nur graduell und quantitativ, und nur in seiner extremen Entwickelung pflegt der Zustand der Hypnose auch vom Laien deutlich als etwas Charakteristisches erkannt zu werden.

Da der Zustand der Hypnose ohne merkliche Grenze in den normalen Wachzustand übergeht, so ist es begreiflich, daß auch im normalen Zustande schon hier und da Suggestionen eine Rolle spielen, die kaum noch von derjenigen der hypnotischen Suggestion verschieden ist. So werden namentlich gewisse Suggestionen ungemein leicht angenommen, sobald nur die betreffende Vorstellung irgendwie erregt wird. Spricht man z. B. von Ungeziefer und schildert man die Empfindungen, die es macht, und seine Tätigkeit einem Menschen recht anschaulich, so beginnt er alsbald seinen eigenen Körper zu überhören, ob nicht irgendwo ein juckender Punkt vorhanden ist, und da immer auf der Hautoberfläche irgendwelche Stellen vorhanden sind, von denen aus wir Empfindungen wahrnehmen können, sobald wir die Aufmerksamkeit darauf lenken, so wird er alsbald eine solche Stelle gefunden haben und anfangen, dieselbe zu kratzen. Im weiteren Verlauf des geistigen Verhörs seiner Hautoberfläche wird er allmählich finden, daß von zahlreichen Punkten immer wieder solche Empfindungen ausgehen, wie wir sie schon anschaulich geschildert haben und er wird sehr bald die Möglichkeit erwägen, daß er selbst auch ein Opfer des Ungeziefers geworden sei. Dann wird er sich überlegen, wo in der letzten Zeit eine Gelegenheit war, solches aufzufangen, und findet er gar, daß solche Gelegenheit in der Tat vorgekommen ist, dann wird die Suggestion schließlich vollständig angenommen und er ist überzeugt, selbst Ungeziefer zu haben. Eine Suggestion, die ebenfalls sehr leicht angenommen wird, ist die Vorstellung der Müdigkeit und des Gähnens. Wird vom Gähnen gesprochen oder auch nur assoziativ die Vorstellung der Müdigkeit erweckt, so tritt bei vielen Personen in der Tat Gähnen auf, das sicher nicht stattgefunden hätte ohne diese Suggestion. Aus diesem Grunde wirkt auch das Gähnen so ungemein ansteckend und wenn erst in einer Gesellschaft der eine angefangen hat zu gähnen, dann

folgen bald zahlreiche andere nach. Hier haben wir ein vollkommenes Analogon zu der in der Hypnose sehr häufig vorkommenden Tatsache, daß die Versuchsperson dem Experimentator alles nachahmt und nachspricht („Echolalie“), was sie ihn tun sieht oder sagen hört. Auch die Suggestion der Verlegenheit wird außerordentlich leicht angenommen. Wenn wir einem Menschen im Gespräch scherzhaft sagen: na na, Sie werden ja ganz verlegen, so wird in der Tat alsbald ein verlegenes Lächeln auf seinem Gesichte erscheinen und eine zunehmende Röte dasselbe überziehen. Ferner müssen wir uns dessen bewußt sein, daß ein großer Teil unserer Erziehung vor allem in den Kinderjahren durch suggestive Beeinflussung geleitet wird, in der Weise, daß dem Kinde gesagt wird: das ist schlecht, das ist gut, das ist ungezogen, das ist falsch, das ist richtig, das darf man nicht usf. Das Kind, das noch keine kritische Kontrolle ausüben kann, nimmt gläubig alle diese Suggestionen hin. Das Kind verhält sich genau wie ein Erwachsener in Hypnose.

Auch für die posthypnotischen Aufträge haben wir ein Analogon im normalen Wachzustand in der Erfüllung von Versprechungen. Wir haben jemandem versprochen an einem bestimmten Tage irgend etwas zu erfüllen. Unsere Erziehung hat uns die Suggestion gegeben: ein Versprechen muß man halten. Nach dem Versprechen denken wir vielleicht lange Zeit gar nicht an das Versprechen. Andere Bewußtseinsinhalte ziehen täglich durch unser Denken. Aber zur gegebenen Zeit wird die Suggestion wirksam und wir erfüllen, was wir versprochen haben.

Aber auch eine Steigerung der Suggestibilität über das gewöhnliche Maß hinaus beobachten wir sehr häufig im täglichen Leben, ohne daß wir gewohnt sind, hier gleich von Hypnose zu sprechen. Das allgemeinste Moment, das geeignet ist die Suggestibilität selbst bei Menschen mit guter Durchschnittskritik ganz bedeutend zu steigern, ist der Autoritätsglaube. Hat irgendeine Persönlichkeit erst einmal auf irgendeine Weise, etwa durch Bildungsgang, Studium, Leistungen usw. eine gewisse Autorität gewonnen, dann kann sie die Menschen in hohem Grade suggestiv beeinflussen und es werden Suggestionen ohne weiteres kritiklos von ihr angenommen, die sonst unter anderen Verhältnissen sofort kritisch abgelehnt werden würden. Der Geistliche, der Arzt, der Parteiführer sind für große Gruppen von Menschen solche Autoritäten mit größter Suggestionskraft. Tritt ein Arzt, zu dem der Patient Vertrauen hat, in das Krankenzimmer und sagt er dem Patienten nur wenige beruhigende Worte, so fühlt sich der Patient, der vorher von der völligen Hoffnungslosigkeit seiner Krankheit unerschütterlich überzeugt war, schon halb geteilt, und solche suggestive Kraft hat sogar nicht selten der Arzt dem Arzte gegenüber. Die Suggestionstherapie hat daher auch in der ärztlichen Kunst eine ungeheuer große Bedeutung gewonnen. Damit befinden wir uns aber schon mitten im Bereich der Hypnose, obwohl man hier noch gar nicht von Hypnose zu sprechen pflegt. Der Laie wird erst aufmerksam und denkt an Hypnose, wenn er sieht, daß der Autoritätsglaube zur kritiklosen Hinnahme von Suggestionen führt, die auffällig, widerspruchsvoll, unsinnig, albern, bizarr sind und unter gewöhnlichen Umständen ohne längere Ueberlegung sofort abgewiesen werden würden. Aber dabei handelt es sich — das sei nochmals betont — nicht um etwas prinzipiell anderes, sondern nur um verschiedene Grade der gesteigerten Suggestibilität. Allerdings muß auch berücksichtigt werden, daß individuell die Suggestibilität an sich schon sehr verschieden groß und auch bei verschiedenen Individuen in sehr verschiedenem Grade steigerungsfähig ist. Der Laie aber hat, wenn von Hypnose die Rede ist, immer nur die extremen und staunenerregenden Fälle im Auge.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch die viel umstrittene Frage zu beurteilen, ob alle Menschen hypnotisierbar sind oder nur bestimmte Individuen. Diese Frage kann nur relativ auf einen bestimmten Suggestibilitätsgrad beantwortet werden. In geringerem Grade kann die Suggestibilität wohl bei allen Menschen gesteigert werden. Je bizarrer aber die Suggestionen sind, und je offensichtlicher sie allen Erfahrungen widersprechen, um so geringer wird die Zahl derjenigen Personen werden, deren Suggestibilität in genügendem Maße gesteigert werden kann, um ihre kritiklose Annahme zu gestatten.

Schließlich ist es auf Grund dieser Auffassung der Hypnose als einer gesteigerten Suggestibilität auch begreiflich, daß, wie alle kritischen Erfahrungen gezeigt haben, ein Mensch nicht hypnotisiert werden kann, wenn er selbst fest überzeugt ist, daß es nicht gelingt. Uebt er von vornherein allen suggestiven Beeinflussungsversuchen gegenüber entsprechende Kritik, dann wird er eben absurde Suggestionen, die er kontrollieren kann, nicht annehmen, und dann kann von einer Hypnose nicht die Rede sein. Es gehört zum Zustandekommen der Hypnose in erster Linie die Ueberzeugung der Versuchsperson, daß sie in einen besonderen Zustand versetzt werden kann. Das führt zur Erörterung der Mittel zur Erzeugung der Hypnose.

3b) Die Mittel zum Hervorbringen der Hypnose. Seitdem Mesmer den Mag-

neten angewandt hatte, um die Menschen in „magnetischen Schlaf“ zu versetzen und seitdem Braid gezeigt hatte, daß der Magnet dabei durch irgendeinen beliebigen anderen Gegenstand ersetzt werden kann, sind die mannigfaltigsten Methoden für die Herbeiführung der Hypnose benutzt worden. Eine der gebräuchlichsten Methoden ist die, daß man der auf einem Stuhle sitzenden Versuchsperson einen kleinen Gegenstand, etwa einen Knopf, ein Stück Kreide, ein Glasprisma oder den Finger vor die Augen hält, und denselben von ihr andauernd fixieren läßt. Dabei ist es zweckmäßig, ein gewisses Müdigkeitsgefühl in den Augenmuskeln hervorzubringen, indem man den Gegenstand ziemlich nahe und hoch hält, so daß die Augen konvergierend und nach oben gerichtet weit geöffnet gehalten werden müssen. Nach einigen Minuten, in manchen Fällen schon nach einigen Sekunden, ist die Versuchsperson in dem Zustande gesteigerter Suggestibilität und folgt den Befehlen des Experimentators. Eine andere Methode besteht in dem Ausführen sogenannter „magnetischer Striche“. Der Experimentator streicht mit den flachen Händen in der Entfernung von einigen Zentimetern der Hautoberfläche folgend von oben nach unten langsam am Körper der Versuchsperson herab, immer wieder mit den Händen in weitem Bogen nach oben zurückkehrend und von neuem beginnend. Eine dritte Methode besteht in dem scharfen Anstarren der Versuchsperson. Der Experimentator sitzt vor der Versuchsperson und blickt ihr scharf einige Zeit in die Augen, wobei sie selbst die Augen des Experimentators fixieren muß. Auch unterstützt man vielfach die Wirkung dadurch, daß man die Daumen der Versuchsperson in den geschlossenen Händen hält. Eine weitere Methode benutzt akustische Sinnesreize. Man läßt die Versuchsperson mit angestrengter Aufmerksamkeit auf das monotone Ticken einer Uhr hören oder auf andere rhythmische Geräusche.

Alle diese Dinge haben aber weiter keinen Zweck, als der Versuchsperson die Ueberzeugung beizubringen, daß etwas Außerordentliches mit ihr geschieht und daß sie in einen abnormen Zustand gerät, in dem sie dem Willen des Experimentators unterworfen ist. Mit anderen Worten, alle diese Mittel sollen nur dazu dienen, bei der Versuchsperson die Vorstellung zu erwecken, daß sie in Hypnose versetzt werden wird. Nur wenn die Versuchsperson weiß, daß sie hypnotisiert werden soll, sind alle diese Mittel wirksam. Ohne sein Wissen kann kein Mensch in Hypnose versetzt werden. Infolgedessen führt auch jedes beliebige andere Mittel zum Ziele, wenn es nur bei der Versuchsperson die Ueberzeugung erweckt, daß sie dadurch in Hypnose geraten wird. So genügen z. B. häufig einige autoritative Worte, wie: „Sie werden jetzt einschlafen“ oder „Schließen Sie die Augen! Sie können jetzt nicht mehr die Augenlider hochheben“ und ähnliches. Diese „Verbalsuggestion“ ist besonders dann wirksam, wenn eine Person von dem Experimentator schon öfter hypnotisiert worden war. Ueberhaupt sind diejenigen Personen, die schon mehrfach hypnotisiert worden sind, viel leichter zu hypnotisieren als solche, die zum ersten Male hypnotisiert werden, weil die ersteren schon genau wissen, daß es gelingen wird. Die Ueberzeugung, daß sie in Hypnose verfallen werden, wird bei ihnen ohne Schwierigkeiten augenblicklich hervorgerufen, während es bei Personen, die noch nicht hypnotisiert waren, häufig nicht leicht gelingt, ihnen diese Ueberzeugung zu erwecken.

Sind Personen schon öfter von demselben Experimentator hypnotisiert gewesen, so verfallen sie häufig beim bloßen Anblick desselben schon in Hypnose. Ja bisweilen ist die Gegenwart des Experimentators gar nicht erforderlich. Es genügt, die auf irgendeinem assoziativen Wege entstandene Vorstellung von dem Zustande der Hypnose und die Ueberzeugung, daß dieser Zustand auch ohne Beisein des Experimentators, etwa durch den Willen des Abwesenden hervorgebracht werden könnte, um die Suggestibilität so zu steigern, daß die betreffende Person das Opfer ihrer eigenen „Autosuggestion“ wird.

Die Rückkehr aus der Hypnose erfolgt am besten auf Befehl, indem der Experimentator der Versuchsperson sagt: „Jetzt sind Sie wieder wach.“ Dabei kann noch während der Hypnose vollkommene Erinnerungslosigkeit an das, was während der Hypnose geschehen ist, suggeriert werden. Wird der Befehl zur Rückkehr aus der Hypnose nicht ausdrücklich erteilt, so kehrt die Versuchsperson gewöhnlich von selbst wieder aus ihr zurück, sobald sie die Sitzung für abgebrochen hält.

Aus alledem geht hervor, daß es nicht bestimmte objektive Mittel sind, welche die Hypnose hervorrufen, etwa so wie es bestimmte Stoffe gibt, die unter allen Umständen Narkose erzeugen, sondern, daß das einzige Mittel zur Herbeiführung der Hypnose darin besteht, bei der Versuchsperson die subjektive Ueberzeugung zu erwecken, daß sie in Hypnose geraten wird. Die Hypnose beruht also in letzter Linie immer nur auf einer Autosuggestion und der Experimentator tut nichts weiter, als daß er das Zustandekommen dieser Autosuggestion durch seine Mittel einleitet oder erleichtert.

3c) Die physiologischen Vorgänge im Gehirn bei der Hypnose. Ist die Hypnose ein Zustand, der sich nicht prinzipiell, sondern nur graduell vom normalen Wachzustand unterscheidet und ohne Grenze in ihn übergeht, so liegt es auf der Hand, daß die Symptome der Hypnose auch auf denselben Vorgängen beruhen müssen, wie die Tätigkeiten des normalen Wachzustandes. Da der Ausgangspunkt aller Erscheinungen der Hypnose im bewußten Vorstellungsleben liegt, so müssen also auch die Vorgänge in der Hypnose angeknüpft werden an die normalen Bewußtseinsvorgänge, und ihre spezielle Analyse muß nach denselben allgemeinen Prinzipien erfolgen, wie die Analyse der Bewußtseinsvorgänge. Als echte Bewußtseinsvorgänge haben die hypnotischen Suggestionen daher nichts mit dem Schlafe zu tun, wie der Name unglücklicherweise zu glauben verführt. Die Hypnose kann wohl benutzt werden, um Schlaf herbeizuführen, indem die Bedingungen für seinen Eintritt suggestiv hervorgerufen werden, aber Hypnose ist nicht identisch mit Schlaf. Eher kann man noch die Hypnose mit dem Traumleben vergleichen, aber Träume sind nicht Schlaf, sondern das Gegenteil davon, d. h. eine partielle Unterbrechung des Schlafes, ein partieller Wachzustand. (Vgl. den Artikel „Schlaf".)

Daß bei einem Menschen durch Worte, Gesichtseindrücke, auf assoziativem Wege usw. Vorstellungen hervorgerufen werden können, ist kein spezifisches Merkmal der Hypnose. Der Mechanismus dieser Auslösung von Vorstellungen ist der gleiche wie immer und überall: Eine Erregung, die ein Sinnesreiz hervorgerufen hat, oder die von irgendeiner Gruppe von Ganglienzellen in der Gehirnrinde kommt, gelangt auf den bekannten Leitungs- oder auf assoziativen Verbindungswegen zu gewissen Partien der Assoziations- oder Vorstellungsgebiete der Großhirnrinde und erweckt hier eine Erregung in bestimmten miteinander assoziierten Neurongruppen. Damit ist die entsprechende Vorstellung gegeben. Diese kann assoziativ weiter ausgesponnen werden durch Fortleitung der Erregung zu anderen assoziierten Neurongruppen, und kann so Anlaß zur Aneinanderreihung von Vorstellungen oder auch, wenn die Erregung auf die motorische Sphäre übergeleitet wird, zu motorischen Aeußerungen, zu Handlungen und Muskeltätigkeiten führen. Während aber im normalen Wachzustande der Ablauf des Vorstellungslebens in der Regel der gegenseitigen Kontrolle der einzelnen Vorstellungen unterliegt, indem nur solche Vorstellungen assoziativ für die Gedankenbildung weiter verwendet werden, die den durch Erfahrung gewonnenen Vorstellungen nicht widersprechen, alle widerspruchsvollen Vorstellungen dagegen, wenn sie assoziativ auftauchen, durch kontrastierende Vorstellungen aus dem weiteren Assoziationsverlauf ausgeschaltet werden, findet eine solche kritische Korrektur der Vorstellungen in der Hypnose gar nicht oder nicht in dem normalen Maße statt und selbst die widersprechendsten und absurdesten Vorstellungen werden ernsthaft angenommen, ohne verworfen zu werden. Es fragt sich daher, wie diese Hemmung der kritischen Kontrolle physiologisch bedingt ist.

Das Prinzip, das dieser Hemmung zugrunde liegt, spielt auch im normalen Vorstellungsleben eine weitverbreitete Rolle. Auch hier werden z. B. Vorstellungen, die sich augenblicklich im Bewußtseinsfelde befinden, durch neu auftauchende Vorstellungen gehemmt, so daß immer nur ein einzelner Vorstellungskomplex im Bewußtseinsfelde vorhanden ist. Handelt es sich hierbei um die Hemmung einer schon bestehenden Vorstellung, so haben wir demgegenüber bei der Hypnose in der Hemmung der kritischen Kontrolle eine Hemmung des weiteren Assoziationsablaufs. Eine bestimmte Vorstellung, die suggestiv erweckt ist, wird tonisch festgehalten und bleibt allein im Bewußtseinsfelde bestehen, ohne daß sich andere, etwa kontrastierende Vorstellungen assoziativ anschließen und die erstere auslösen. Auch für diese Hemmung des sukzessiven Assoziationsablaufs haben wir im täglichen Wachzustande gewisse Analoga. Wenn nämlich ein Vorstellungskomplex oder Affekt mit besonderer Intensität auftritt, ist nicht selten jedes assoziative Weiterausspinnen, jede Ueberlegung gehemmt. Löst z. B. ein plötzlicher Anblick oder eine unerwartete Nachricht einen intensiven Gedanken oder einen heftigen Affekt aus, so ist häufig für einige Zeit jede andere Tätigkeit gehemmt. Am bekanntesten in dieser Beziehung ist die „Schrecklähmung", bei der die Hemmung der assoziativen Tätigkeit auch auf das motorische Gebiet sich erstreckt und der Mensch unfähig ist, einen anderen Gedanken zu konzipieren. In der gleichen Weise wirkt auch die Vorstellung, welche in der Hypnose vom Experimentator bei der Versuchsperson suggestiv erweckt wird, wie eine jede intensive Vorstellung hemmend auf den weiteren Assoziationsverlauf und so kommt es, daß sie nicht der kritischen Beurteilung unterworfen wird.

Ueber die physiologischen Vorgänge in den Neuronen, die diesen nervösen Hemmungserscheinungen zugrunde liegen, wissen wir zwar jetzt etwas besser Bescheid, als noch vor einem Jahrzehnt. Wir kennen heute das allgemeine Prinzip, auf dem sie beruhen und die fundamentale Rolle, die sie im gesamten Leben des Nervensystems spielen.

(Vgl. die Artikel „Irritabilität" und „Nervensystem".) Aber wir kennen leider noch zu wenig die speziellen Bedingungen, die in der Großhirnrinde bestehen und den Ablauf der Erregungen beherrschen, um heute schon die Einzelheiten des ganzen Assoziationsgetriebes restlos verstehen zu können. Doch ist das nur eine Frage der Zeit und die zellularphysiologische Erforschung des Nervensystems dringt fortdauernd tiefer in diese Verhältnisse ein. Es mag hier genügen, bezüglich der Genese der Hemmungen auf folgende allgemeine Punkte hinzuweisen.

Aus zahlreichen Erfahrungen wissen wir, daß die Impulse, welche auf den Neuronketten im Nervensystem verlaufen, fast immer Serien von rhythmisch intermittierenden Einzelerregungen sind. Treffen nun zwei solche Serien an einem gemeinsamen Interferenzpunkte, d. h. in einer Ganglienzelle zusammen, so entsteht dadurch an diesem Punkte eine Frequenzvermehrung der Einzelerregungen, welche die lebendige Substanz in der Zeiteinheit erfährt. Diese Frequenzvermehrung ist es, welche die Hemmungsvorgänge im Gefolge hat, indem sie es mit sich bringt, daß jeder einzelne Erregungsstoß der einen Serie in das Refraktärstadium eines Erregungsstoßes der anderen Serie fällt, so daß er unwirksam bleibt und keine überschwellige Erregung auslöst. Da das für sämtliche Einzelstöße gilt, so bleibt die betreffende Ganglienzelle während der ganzen Dauer der Interferenz in Ruhe, d. h. sie ist gehemmt, obwohl jede Serie von Erregungsstößen für sich allein infolge der geringeren Frequenz ihrer einzelnen Erregungsstöße eine dauernde Erregung im Gefolge haben würde. Dieses Prinzip ist z. B. sehr klar zu erkennen in dem einfacheren Fall der Hemmung einer Muskelkontraktion durch das Rückenmark des Frosches. Reizt man z. B. die 9. hintere Rückenmarkswurzel für sich allein faradisch, so erhält man auf reflektorischem Wege durch das Rückenmark eine tonische Kontraktion des Musculus gastrocnemius. Reizt man die 8. oder 10. hintere Rückenmarkswurzel faradisch für sich allein, so erhält man den gleichen Erfolg. Reizt man aber während der dauernden faradischen Reizung der 9. Wurzel gleichzeitig auch die 8. oder 10. Wurzel, so hört die tonische Erregung des Muskels während der ganzen Dauer dieser letzteren Reizung auf und kehrt erst bei Unterbrechung derselben wieder zurück. Die analogen Verhältnisse dürfen wir im Gehirn voraussetzen. Wird auf irgendeinem Sinnes- oder Assoziationswege ein Vorstellungskomplex erregt, so hemmt dieser eine andere Vorstellung, die schon besteht, namentlich wenn sie geringere Intensität hat. Umgekehrt: hat die schon bestehende Vorstellung größere Intensität, dann hemmt diese das Zustandekommen einer neuen Vorstellung. Das sind die normalen Hemmungen, die das Vorstellungsleben beherrschen und die es mit sich bringen, daß immer nur ein Vorstellungskomplex, d. h. eine Gruppe von assoziierten Vorstellungen simultan im Bewußtseinsfelde vorhanden ist. Dabei steht bekanntlich immer derjenige Vorstellungskomplex im Bewußtseinsfelde, welcher die größte Intensität hat. Da es sich jedenfalls auch bei den Erregungen der Ganglienzellen in den Vorstellungsgebieten der Großhirnrinde um rhythmisch intermittierende Erregungsserien handelt, so wird hier für die Hemmung dasselbe Prinzip in Betracht kommen, wie es dem eben geschilderten einfacheren Beispiele am Rückenmark zugrunde liegt. Bei den in der Hypnose erweckten Suggestionen handelt es sich um Vorstellungskomplexe von besonderer Intensität. Die Aufmerksamkeit ist allein auf sie konzentriert. Infolgedessen wird alles übrige Vorstellungsleben gehemmt sein, soweit nicht vom Experimentator weitere Suggestionen gegeben werden. Es kommt aber noch ein anderes Moment dazu. Die Vorstellungen in der Hypnose werden sehr lange festgehalten. Es ist, wie bereits gesagt, in der Hypnose ein charakteristisches Moment, daß die Vorstellungen die Neigung haben, tonischen Charakter anzunehmen. Die kataleptischen Erscheinungen bringen das deutlich für das motorische Gebiet zum Ausdrucke. Infolgedessen bleiben auch die Hemmungen lange bestehen. Die ganze Aufmerksamkeit ist und bleibt in der Hypnose konzentriert auf das, was der Experimentator sagt und tut. Bei großer Konzentration der Aufmerksamkeit ist aber auch im Wachzustand schon alles andere Vorstellungsleben gehemmt und zwar um so länger und stärker, je länger und intensiver die Aufmerksamkeit für ein Vorstellungsgebiet in Anspruch genommen wird. Leute, die zerstreut sind und sich nicht konzentrieren können, sind nicht zu hypnotisieren.

Auch die Analyse der physiologischen Vorgänge im Gehirn bestätigt also nur die Auffassung, die immer wieder betont werden muß, daß die Vorgänge in der Hypnose sich nicht prinzipiell von denen im Wachzustande unterscheiden, daß allen Unterschieden immer nur Intensitätsverschiedenheiten zugrunde liegen.

4. Die praktische Bedeutung der Hypnose. Da der Ablauf des Vorstellungs- und Willenslebens in der Hypnose stark beeinflußt werden kann, so hat man der Hypnose vielfach eine große medizinische und gerichtliche Bedeutung beigemessen. Es soll hier daher wenigstens kurz die Frage berührt werden, wieweit das berechtigt ist.

4a) Die therapeutische Bedeutung der Hypnose. Als die Tatsachen der Hypnose

in medizinischen Kreisen bekannter wurden, also in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, begann man nach praktischen Anwendungsmöglichkeiten für die Hypnose zu suchen. Schon Braid hatte die Hypnose als Mittel zur Schmerzausschaltung bei chirurgischen Operationen angewendet und empfohlen. Es ist auch nicht zu bestreiten, daß man auf suggestivem Wege den Operationsschmerz unter Umständen vollkommen unterdrücken kann. Zur Zeit Braids war daher die Hypnose im gegebenen Fall tatsächlich ein wertvolles Hilfsmittel bei Operationen, denn damals waren die Narkotika noch nicht in die chirurgische Praxis eingeführt. Heute dagegen besitzen wir in Aether, Chloroform, Cocain usw. eine ganze Reihe von allgemeinen und lokalen Anästheticis von unvergleichlich größerem Werte als die Hypnose, so daß die Suggestion kaum noch oder höchstens einmal als unterstützendes Moment für die Anästhesierung herangezogen wird.

Man hat aber an die Hypnose auch allerlei therapeutische Hoffnungen bezüglich der verschiedensten Krankheiten geknüpft. Man hat sie vielfach wahllos zur Heilung von rheumatischen Erkrankungen, von Herzkrankheiten, Verdauungsstörungen, Frauenkrankheiten, Hautkrankheiten, Nervenkrankheiten und vielen anderen ganz heterogenen Zuständen benutzen wollen. Demgegenüber hat sich allmählich das Anwendungsgebiet mehr und mehr eingeschränkt und auch theoretisch präzisiert, in dem Maße, wie sich die Kenntnis vom Wesen der Hypnose entwickelte.

Nach dem, was wir über das Zustandekommen aller Wirkungen in der Hypnose wissen, ist es jetzt von vornherein klar, daß nur solche Krankheiten oder Symptome hypnotisch beeinflußt werden können, die überhaupt dem Vorstellungs- und Willensleben unterworfen sind. Es können also z. B. Infektionskrankheiten, Giftwirkungen, organische Veränderungen der Gewebe, Tumoren usw. nicht hypnotisch geheilt werden. Wohl ist es möglich, Schmerz suggestiv zu lindern, aber damit wird nur ein subjektives Symptom, nicht die objektive Veränderung, d. h. die eigentliche Erkrankung selbst behandelt. Dagegen bilden solche Krankheiten ein sehr günstiges Objekt für eine Suggestionstherapie, die auf abnormen Veränderungen des Vorstellungslebens beruhen, wie z. B. die hysterischen Erscheinungen. Hysterische Kontrakturen oder Lähmungen der Muskeln, fixe Ideen, Zwangsvorstellungen, perverse Neigungen usw. können, selbst wenn sie jahrelang bestanden haben, suggestiv in der Tat geheilt werden. Freilich ist es, wenn das Vorstellungsleben selbst nicht wieder gesundet, nicht ausgeschlossen, daß wieder Rückfälle eintreten oder wieder neue Symptome zum Vorschein kommen.

Ein Punkt darf aber bei der Frage nach der therapeutischen Verwendung der Hypnose nie außer Acht gelassen werden, das ist die Gefahr, die bei häufiger Anwendung der Hypnose für den Patienten erwachsen kann. Abgesehen von den oft sehr unglücklichen Folgen ungeschickter und schädlicher Suggestionen, die bisweilen vom Experimentator gar nicht vorausgesehen oder berechnet werden können, bildet bei öfterem Hypnotisieren die Steigerung der Suggestibilität auch während des Wachzustandes, ferner die zunehmende Leichtigkeit des Hypnotisiertwerdens und schließlich das Auftreten von Autosuggestionen die wesentlichste Gefahr, die unter Umständen das ganze Vorstellungsleben des betreffenden Menschen stark schädigen und verändern kann. Infolgedessen sollte die Hypnose nur von einem kritisch geschulten Psychiater und Neurologen, der den Patienten sehr sorgfältig untersucht hat und seine psychische Verfassung genau kennt, zu therapeutischen Zwecken angewendet werden. Jeder erfahrene Arzt aber wird auch ohne eigentliche Hypnose durch Suggestionsbehandlung eine Menge erreichen können.

4b) Die forensische Bedeutung der Hypnose. Auch die forensische Bedeutung der Hypnose ist lange Zeit überschätzt worden. Man hat von vornherein angenommen, daß die Ausführung von Verbrechen in der Hypnose jemandem ebenso suggeriert werden könne, wie irgendeine beliebige andere Handlung und daß der Betreffende das Verbrechen zwangsmäßig ausführen müsse unter dem Einfluß dieser Suggestion. Es ist auch vielfach im Anschluß daran die Frage erörtert worden, wieweit jemandem ein Verbrechen, das er in der Hypnose ausgeführt habe, strafrechtlich angerechnet werden solle. Demgegenüber hat die Erfahrung gelehrt, daß der hypnotische Zustand durchaus nicht zur Ausführung von Verbrechen disponiert. Die überwiegende Mehrzahl aller forensischen Psychiater steht heute auf dem Standpunkt, daß es sich in den seltenen Fällen, in denen auf suggestive Beeinflussung hin Verbrechen ausgeführt werden, wohl immer um Menschen handelt, die auch im normalen Wachzustande bei günstiger Gelegenheit ~~das~~ das gleiche Verbrechen ausführen würden. Ein normaler Mensch von normaler ethischer Erziehung ist auch in der Hypnose nicht zur Ausführung eines Verbrechens zu bringen. Das haben zahlreiche Experimente, die nach dieser Richtung hin von Psychiatern und Gerichtsärzten angestellt worden sind, immer wieder gezeigt. Die Versuchsperson führt zwar in der Hypnose zunächst alles aus, was ihr der Experimentator sagt, aber je näher die entscheidende Handlung rückt, um so mehr bemächtigt sich ihrer eine

starke Aufregung, die schließlich so heftig wird, daß die Versuchsperson bei der eigentlichen Ausführung versagt. Bei einem normalen Menschen ohne ethischen Defekt sind durch die Erziehung mit der Vorstellung eines Verbrechens von vornherein so viele kontrastierende Vorstellungen untrennbar zu einem einheitlichen Vorstellungskomplex assoziiert, daß auch diese immer gleichzeitig mit erweckt werden, wenn die Vorstellung des Verbrechens entsteht. Diese kontrastierenden Vorstellungen hindern die Ausführung des Verbrechens. Die Ausführung von verbrecherischen Handlungen in der Hypnose oder auch posthypnotisch unter dem Einfluß einer während der Hypnose gegebenen Suggestion spielt daher nicht in Wirklichkeit, sondern nur in Romanen und Theaterstücken als Sensationsmotiv eine beliebte, den Laien immer wieder gewaltig packende Rolle.

Dagegen ist die Frage, ob an einer Person, die sich in Hypnose befindet, vom Hypnotiseur strafbare Handlungen begangen werden können, ohne daß die Person Widerstand leistet, weniger übereinstimmend beurteilt werden. In der Literatur, namentlich in der französischen, ist eine größere Anzahl von Angaben gemacht worden, daß namentlich Notzuchtsverbrechen in der Hypnose ausgeführt worden seien. Indessen dürfte auch hierbei der Erziehungsgrad der betreffenden Frauen einen wesentlich ausschlaggebenden Faktor bilden und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, daß es sich in solchen Fällen um Personen handelt, die auch im normalen Wachzustande schwach genug wären, eine entsprechende Handlung etwa aus Furcht ohne allzugroßes Widerstreben zu dulden.

5. Die sogenannte Hypnose der Tiere. Mit Rücksicht auf den phylogenetischen Zusammenhang des Menschen mit den Tieren liegt die Frage nahe, ob sich auch in der Tierreihe bereits Tatsachen finden, die als eine wirkliche Hypnose wie diejenige des Menschen aufgefaßt werden müssen. Man ist in der Bejahung dieser Frage nicht sehr zurückhaltend gewesen. Wenn man sich indessen kritisch vergegenwärtigt, wie wenig wissenschaftlich exakt dasjenige Gebiet bearbeitet werden kann, das man als „Tierpsychologie“ bezeichnet, womit nicht die objektive Physiologie des Nervensystems und der Sinnesorgane, sondern die Erforschung des subjektiven Bewußtseinslebens gemeint sein soll, dann wird man sich den Schwierigkeiten nicht verschließen, die sich der Beantwortung der genannten Frage entgegenstellen. Um von Hypnose bei Tieren sprechen zu können, müßte nachgewiesen werden, daß ihre Suggestibilität künstlich über die Norm gesteigert werden kann, so daß sie Vorstellungen annehmen, die sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht annehmen würden. Ein solcher Nachweis dürfte in exakter Form kaum zu führen sein, jedenfalls fehlen uns bis heute alle Grundlagen dafür. Alles, was man dafür anführen könnte, ist lediglich Ausdruck subjektiver Deutungen und Theorien und hat keinen größeren wissenschaftlichen Wert als die Geschichten, die seit alters her unter der Spitzmarke „Verstand oder Instinkt“ in Familienblättern dem staunenden Leser zum Nachdenken vorgesetzt zu werden pflegen.

Unter den Erscheinungen, die vielfach als „Hypnose“ bei Tieren gedeutet worden sind, verdient aber eine Gruppe ein physiologisches Interesse und aus diesem Grunde soll sie hier anhangsweise berücksichtigt werden, obwohl sich nachweisen läßt, daß sie nichts mit der Hypnose des Menschen zu tun hat.

5a) Geschichtliches. Im Jahre 1636 beschrieb der Professor der Mathematik und der orientalischen Sprachen an der Universität Altdorf, Daniel Schwendter, das merkwürdige Experiment, daß man eine wilde Henne in ganz abnormer Stellung zu vollkommenem Stilliegen veranlassen könne, wenn man sie mit dem Schnabel auf den Tisch drückt und mit einem Stück Kreide über ihren Schnabel und der Länge nach über denselben hinaus auf den Tisch einen starken Strich zieht. Das Experiment ist dann aber erst bekannter geworden durch Athanasius Kircher, der es in etwas anderer Form in seiner „Ars magna lucis et umbrae“ als das „Experimentum mirabile de imaginatione gallinae“ mitteilt. Kircher fesselt erst das Huhn mit Bindfaden, dann drückt er den Schnabel auf den Tisch und zieht den Kreidestrich. Wenn er dann den Bindfaden abnimmt, bleibt das Tier ruhig liegen. Während Schwendter dieses Verhalten des Huhnes als eine Furcht- oder Schrecklähmung deutet, sieht Kircher darin eine Wirkung der Einbildungskraft des Huhnes. Das Huhn hält nach seiner Deutung den Kreidestrich für einen Bindfaden und glaubt, es sei noch gefesselt und könne nicht aufstehen. Wäre die Auffassung Kirchers richtig, so könnte in der Tat, wie es auch von Czermak und Danilewski noch in neuerer Zeit geschehen ist, von einer Hypnose des Huhnes gesprochen werden.

Dieser Auffassung sind indessen schon verschiedene Forscher entgegengetreten. Czermak hat bereits bemerkt, daß die Fesselung und der Kreidestrich zum Zustandekommen der Erscheinungen entbehrlich sind. Aber er glaubte sich doch überzeugt zu haben, daß sie einige Bedeutung als unterstützende Momente haben. Czermak hat besonders an Tauben experimentiert und glaubt beob-

achtet zu haben, daß es leichter ist, Tauben zum Stilliegen in der abnormen Stellung zu veranlassen, wenn man ihnen den Finger oder irgendeinen anderen Gegenstand, wie z. B. eine Glaskugel oder einen Korkstöpsel usw. in der Höhe der Schnabelwurzel dauernd vor Augen hält. Er wurde aber dadurch hauptsächlich in seiner Auffassung des Zustandes als Hypnose bestärkt.

Preyer dagegen zeigte, daß alle diese Hilfsmittel ohne weiteren Einfluß sind und konnte einfach durch sanftes Unterdrücken der anfänglichen Abwehrbewegungen mit der Hand leicht die Erscheinung hervorbringen. Es gelang ihm auch, den gleichen Zustand bei einer großen Zahl anderer Tiere, wie Kaninchen, Meerschweinchen, verschiedenen Vogelarten, Reptilien, Fröschen und Krebsen auf die gleiche Weise zu erzielen. Preyer kam auf Grund seiner Beobachtungen zu der Ueberzeugung, daß es sich dabei um eine Schrecklähmung handle und nannte daher diesen Zustand „Kataplexie". Die Tiere sollen vor Schreck und Aufregung bewegungslos werden.

Heubel gab wieder eine andere Erklärung und deutete auf Grund von Experimenten am Frosch den Zustand einfach als Schlaf. Er glaubte sich überzeugt zu haben, daß die Frösche besonders leicht in diesem Zustand der Bewegungslosigkeit verharren, wenn alle äußeren Sinneseindrücke ausgeschaltet werden. Unter diesen Umständen können die Tiere stundenlang still liegen.

Eine physiologische Analyse des Zustandes, in dem sich das Zentralnervensystem während der Bewegungslosigkeit befindet, führte schließlich Verworn zur Auffassung der Erscheinung als eines tonisch gewordenen Lagereflexes, eine Erklärung, die in neuerer Zeit durch weitere Untersuchungen verschiedener Forscher, wie Mangold, Polimanti, Szymanski u. a. bestätigt worden ist.

5b) Physiologische Analyse der sogenannten Hypnose der Tiere. Sind die Zustände der Bewegungslosigkeit, in welche die Tiere verfallen, wenn man sie in eine abnorme Körperlage versetzt und ihre Abwehrbewegungen kurze Zeit unterdrückt, wirklich durch Hypnose bedingt, dann ist ihre Entstehung nur durch Beeinflussung des Vorstellungslebens der Tiere möglich, denn alle hypnotischen Erscheinungen kommen nur auf dem Wege der Suggestion, d. h. durch Vermittlung des Vorstellungslebens zustande. Das Vorstellungsleben ist gebunden an die Großhirnrinde. Das haben uns für den Menschen die klinischen und physiologischen Erfahrungen in ausgedehntem Maße bewiesen und das gleiche müssen wir auf Grund des Verhaltens großhirnloser Tiere aus Analogie auch für die übrigen Wirbeltiere schließen. Es lag also nahe, experimentell zu prüfen, ob großhirnlose Tiere noch auf die gleiche Weise in die gleichen Zustände der Bewegungslosigkeit versetzt werden können, wie entsprechende unversehrte Individuen. Heubel hatte bereits beobachtet, daß auch großhirnlose Frösche noch die gleichen Zustände zeigen. Verworn hat dann Hühnern das Großhirn exstirpiert und auch bei diesen Tieren genau die gleichen Erfolge erzielt, wie bei normalen (Fig. 1), ja die großhirnlosen Tiere können durchschnittlich länger in Bewegungslosigkeit gehalten werden, ehe sie wieder auf die Beine springen, als intakte, weil bei ihnen eine ganze Reihe wichtiger Sinnes-



Fig. 1. Großhirnloses Huhn mit tonisch gewordenem Lagereflex. Nach Verworn.

eindrücke, die das Aufspringen und die Rückkehr in die normale Körperlage veranlassen, ausgeschaltet sind. Szymanski hat schließlich auch bei großhirnlosen Kaninchen noch dieselben Zustände beobachtet. Aus allen Experimenten geht unabweislich der Schluß hervor, daß bei diesen künstlich hervorgerufenen Zuständen der Bewegungslosigkeit in abnormen Körperlagen von Hypnose nicht die Rede sein kann.

Ebensowenig aber kann an Schlaf gedacht werden, wie es Heubel tut. Diese Auffassung hat schon Preyer abgelehnt im Hinweis darauf, daß die Tiere sich gerade im Beginn des Versuchs in heftiger Erregung befinden und daß zur Einleitung des Schlafes nicht Erregung, sondern umgekehrt, möglichste Ausschaltung aller Sinneserregung notwendig ist. Auch wäre das plötzliche Einschlafen vollkommen unmotiviert.

Was schließlich Preyers Deutung des Zustandes als Schrecklähmung betrifft, so spricht das Verhalten der großhirnlosen Tiere auch nicht gerade für eine solche, wenn man unter Schreck, wie das üblich ist, einen subjektiven Affekt versteht. Immerhin wäre an eine plötzliche Shockwirkung ohne subjektiven Schreckaffekt zu denken, aber eine weitere Analyse liefert uns eine andere Auffassung des Zustandes.

Wenn man ein Tier in den Zustand der Bewegungslosigkeit bringen will, ist es nötig, dasselbe sicher und schnell zu ergreifen und in seine abnorme Körperlage zu bringen, vor allem aber dasselbe in dieser abnormen Körperlage eine kurze Zeit zu fixieren und die anfänglichen Bewegungen, die es macht, um aus der abnormen Lage wieder auf die Beine zu kommen, sanft aber bestimmt zu unterdrücken. Dann kann man es vorsichtig, sehr langsam nach und nach loslassen und die Hände entfernen unter Vermeidung jeder hastigen Bewegung vor den Augen des Tieres, und das Tier bleibt nun still in seiner auffallenden Stellung liegen. Diese Stellung ist das wichtigste Moment und enthält den Schlüssel für das Verständnis des ganzen Vorgangs. Sobald man sie genauer untersucht, findet man, daß die Haltung der einzelnen Teile des Körpers jedesmal die gleiche ist, wenn man das Tier in derselben Weise ergriffen und in derselben Richtung umgedreht hat, daß sie aber wieder eine ganz andere ist, wenn man das Tier in einer anderen Richtung umgedreht und in die abnorme Lage gebracht hat (Fig. 2a und b). Dabei beobachtet man, daß bestimmte Muskeln tonisch kontrahiert sind, oft so stark, daß z. B. die Extremitäten einem Druck mit dem Finger einen gewissen Widerstand leisten, und zwar ist das charakteristische Moment des ganzen Symptomenkomplexes das, daß gerade

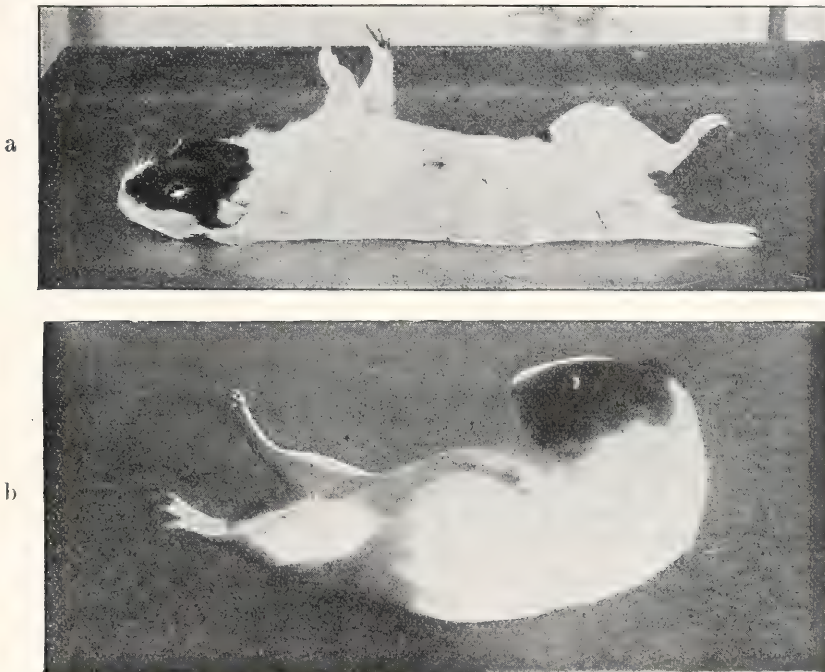


Fig. 2. Meerschweinchen in tonischer Lagereflexstellung. a und b zwei verschiedene Körperstellungen, die durch das Umdrehen in verschiedene Lagen bedingt sind. Nach Verworn.

diejenigen Muskeln tonisch kontrahiert sind, die im Beginn des Versuchs von dem Tiere benutzt werden, um sich eben aus dieser speciellen Lage wieder in die normale Stellung zurückzubringen. Diese Rückführung des Tieres aus einer abnormen Lage in die normale ist ein reflektorischer Vorgang, der bei den Vögeln und Säugetieren durch das Kleinhirn, beim Frosch durch die Basis des Mittelhirns vermittelt wird. Er erfolgt, wenn das Tier nicht irgendwie gehindert wird, rein maschinenmäßig, prompt und sicher. Unterdrückt man dagegen wie in den vorliegenden Experimenten diesen Lagekorrektionsreflex mit den Händen, so wirkt die abnorme Körperlage andauernd als Reiz und die Muskeln, die zu ihrer Korrektion dienen, werden nicht ruckartig kurz, sondern andauernd tonisch innerviert, d. h. das Tier bleibt in der Stellung des unvollendeten Lagereflexes gewissermaßen erstarrt liegen. Daher kommt es, daß die Haltung des Tieres jedesmal dieselbe ist, wenn man es in derselben Weise, und jedesmal anders, wenn man es in verschiedener Weise in eine abnorme Lage gebracht hat. Es sind jedesmal diejenigen Muskeln tonisch innerviert, die gerade zur Befreiung aus der betreffenden Lage innerviert werden müssen. Da dieser Reflex nicht durch das Großhirn vermittelt wird, so ist es ohne weiteres verständlich, daß auch großhirnlose Tiere noch die Erscheinung zeigen.

Die Rückkehr der Tiere in die normale Körperstellung erfolgt nach kürzerer oder längerer Zeit spontan, indem das Tier, wenn es intakt ist, gewöhnlich vom Großhirn her, wenn es großhirnlos ist, von irgendwelchen Sinneswegen her einen neuen verstärkten Impuls zum Aufstehen gibt. Verworn hat solche Impulse an den Muskeln graphisch darstellen können. Ebenso kann das stillliegende Tier auch jeden Augenblick durch einen äußeren Sinnesreiz, z. B. durch einen Gesichtseindruck, ein Geräusch, einen Anstoß in der gleichen Weise zum Aufstehen veranlaßt werden.

Nach alledem ist also das charakteristische Moment der sogenannten Hypnose der Tiere ein tonisch gewordener Lagekorrektionsreflex, der mit Hypnose selbst nichts weiter zu tun hat.

Literatur. **J. Braid**, *Der Hypnotismus. Ausgewählte Schriften. Deutsch von W. Preyer. Berlin 1882.* — **R. Heidenhain**, *Der sogenannte tierische Magnetismus. Leipzig 1880.* — **Bernheim**, *De la Suggestion et de ses applications à la thérapeutique. Paris 1886.* — **A. Moll**, *Der Hypnotismus. III. Aufl. Berlin 1895. Zeitschr. f. Hypnotismus.* — **M. Verworn**, *Beiträge zur Physiologie des Zentralnervensystems. I. Die sogenannte Hypnose der Tiere. Jena 1898.* — **Szymanski**, *Ueber künstliche Modifikationen des sogenannten hypnotischen Zustandes bei Tieren. Pflügers Arch., Bd.* **148**, *1912.*

M. Verworn.

Hyrtl

Joseph.

Geboren am 7. Dezember 1811 in Eisenstadt in Ungarn, gestorben am 17. Juli 1894 in Berchtoldsdorf bei Wien, studierte in Wien Anatomie, wo er schon 1832 Prosector wurde. Er bemühte sich als solcher wesentlich um die Bereicherung der Sammlung anatomischer Präparate. 1837 wurde er Professor der Anatomie in Prag, nachdem er 1835 promoviert hatte. Nach dem Tode seines Lehrers Berres 1845 wurde er in gleicher Eigenschaft nach Wien berufen. 1847 wurde er auch wirkliches Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

Seine Arbeiten betreffen hauptsächlich die vergleichende Anatomie. So hat er Untersuchungen über das Gehörorgan, verschiedene Partien der feineren Gefäßlehre und die vergleichenden Anatomie der Fische geliefert. Das Hauptgewicht seiner Tätigkeit legte er auf das Anfertigen künstlerisch vollendeter Präparate, die weltberühmt geworden sind.

Von seinen Arbeiten seien genannt: Vergleichend-anatomische Untersuchungen über das Gehörorgan des Menschen und der Säugetiere. Prag 1845. Lepidosiren paradoxa. Ebd. 1845. Beiträge zur vergleichenden Angiologie. Wien 1850. Beiträge zur Morphologie der Urogenitalorgane der Fische. Ebd. 1850. Das uropoetische System der Knochenfische. Ebd. 1852. Ueber die accessor. Kiemenorgane der Clupeaceen. Ebd. 1856. Anatom. Mitteilung über Mormyrus und Gymnarchus. Ebd. 1856. Cryptobranchus japonicus. Ebd. 1865. Die Blutgefäße der menschlichen Nachgeburt. Ebd. 1870. Cranium cryptae Metelicensis. Ebd. 1877. Weit verbreitet waren: Lehrbuch der Anatomie des Menschen. Prag 1846, 20 Aufl. Wien 1889 und Handbuch der topogr. Anatomie (2 Bde. Wien 1847, 7. Aufl. 1882). Ueber den technischen Teil der Anatomie handelt das Handbuch der praktischen Zergliederungskunst. Wien 1870. Als besonders verdienstvoll muß auch noch die durch ihn erfolgte Gründung des ausgezeichneten Museums für vergleichende Anatomie in Wien erwähnt werden. Im Jahre 1874 erfolgte seine Emeritierung, er lebte bis zu seinem Tode fast erblindet in Berchtoldsdorf bei Wien, wo er noch schrieb: Das Arabische und Hebräische in der Anatomie. Wien 1879. Onomatologia anatomica. Wien 1880. Die alten deutschen Kunstworte der Anatomie. Wien 1884.

Literatur. **Wurzbach**, *Biographisches Lexikon des Kaisertums Oesterreich. 9. Teil. Wien 1863. Brockhaus Konversationslexikon.*

W. Harms.

I

Jamin

Jules Célestin.

Er wurde am 30. Mai 1818 in Termes in den Ardennen geboren und ist am 12. Februar 1886 in Paris gestorben. Er war Professor der Physik am Collège Louis le Grand in Paris, dann an der polytechnischen Schule und an der Fakultät der Wissenschaften. 1868 wurde er Mitglied der Akademie, 1884 Sekretär derselben. Seine Arbeiten liegen vorwiegend auf dem Gebiet der Optik und beschäftigen sich mit Untersuchungen und Messungen von Polarisation, Interferenz, Absorption. Er konstruierte einen Interferenzialrefraktor und einen Kompensator zur Herstellung von Gangunterschieden.

E. Drude.

Idiomorph.

Gleichbedeutend mit Automorph, bezeichnet die Begrenzung der mineralischen Gemengteile eines Gesteins durch eigene Kristallflächen. Gegensatz Allotriomorph = Xenomorph, Begrenzung durch andere Mineralien. Vgl. den Artikel „Gesteinsstruktur".

Jet.

Gleichbedeutend mit Gagat ist eine zu Trauerschmuck verwendete Braunkohle (Faulschlammkohle). Vgl. den Artikel „Kohlen".

Ikosaeder.

In der Mathematik ein von 20 gleichen Flächen begrenzter Körper, der in der Kristallographie auf Grund des Gesetzes von der Rationalität der Indizes nicht möglich ist, sondern eine Kombination von Oktaeder (8 Flächen) und Pentagondodekaeder (12 Flächen) darstellt. Vgl. den Artikel „Kristallformen".

Imatrasteine.

Manchmal flach-kreiselförmig, manchmal durch Aggregation zweier Steine brillen- oder biskuitartig geformte, öfters auch unregelmäßig gestaltete den Lößpuppen ähnliche festere im Ton oder Tonschiefer vorkommende Konkretionen, oder ihnen ähnliche Körper. Früher wurde ihre Entstehung durch Infiltration von kohlensaurem Kalk längs Spalten erklärt, heute durch Adsorptionserscheinungen und Diffusion in Kolloiden.

Literatur. *Die Lehrbücher der Geologie.* — ***R. E. Liesegang,*** *Geologische Diffusionen, Dresden 1913.*

Immunität.

1. Definition des Begriffs und Abgrenzung des Gebiets (Allergie). 2. Unterabteilungen: spezifische Immunität und Resistenz. 3. Grade der Immunität; Disposition, Virulenz. 4. Faktoren der Resistenz; Entzündung, Phagozytose, Alexin. 5. Immunität gegen Gifte. a) Bakteriengifte, Toxin. b) Natürliche Immunität gegen Gifte. c) Erworbene spezifische Immunität gegen Toxine; Antitoxin. d) Antitoxinbildung und Antitoxinwirkung. α) Aeltere Theorien. β) Seitenkettentheorie. γ) Kritik der Seitenkettentheorie und andere Erklärungsversuche. 6. Spezifische Immunität gegen Zellen und Eiweißkörper. A. Die einzelnen Antikörperarten. a) Agglutinin. α) Uneinheitlichkeit des spezifischen Agglutinins. β) Bildung und Schwinden von Agglutinin und

anderen Antikörpern. b) Präzipitin. c) Lysin. α) Spezifische Bakteriolyse. β) Hämolyse. γ) Vorstellungen über den komplexen Bau der Lysine. Ambozeptor und Komplement. δ) Eigenschaften und Komponenten des Komplements. ε) Wirkungsweise des Komplements. Komplementabsorption. Bordets Antikörper. ζ) Zytotoxine und proteolytische Antikörper. η) Schutzfermente. d) Opsonin und Bakteriotropin. e) Anaphylaxie. α) Ueberempfindlichkeit im weitesten Sinn. β) Anaphylaxieversuch am Meerschwein. γ) Passive Anaphylaxie. δ) Antianaphylaxie. ε) Anaphylatoxin. f) Antifermente. B. Vorstellungen über das Wesen der Antikörperreaktionen. C. Zelluläre Immunität. a) Phagozytenlehre. b) Bildungsstätten der Antikörper. c) Gewebsimmunität. 7. Verhalten der Infektionserreger gegenüber den Schutzstoffen. a) Bakterien. α) Begriff der Virulenz oder Infektiosität. Aggressintheorie. β) Angriffs- und Verteidigungsmittel der infektiösen Bakterien. γ) Variabilität der Bakterien. b) Fadenpilze und Protozoen. c) Metazoen. 8. Bedeutung der einzelnen Immunitätsformen. a) Antitoxische Immunität (Antiendotoxin). b) Antiinfektiöse Immunität (antiaggressive, athreptische, antiblastische Immunität). c) Allergie und Gewebsimmunität. 9. Eintritt von Immunität im Verlauf von Krankheiten. 10. Erbliche Uebertragung der Immunität. 11. Künstliche Immunisierung. a) Aktive Immunität. α) Zu Schutzzwecken. β) Zu Heilzwecken. b) Passive Immunität. α) Zu Heilzwecken. β) Zu Schutzzwecken. c) Kombiniertes Verfahren. Simultanimpfung. Sensibilisierte und abgesättigte Impfstoffe. 12. Immunitätsreaktionen und ihre diagnostische Verwertung. a) Physikalische und chemische Methoden zum Nachweis einer Antigen-Antikörperreaktion. b) Verwertung der einzelnen Immunreaktionen. α) Agglutination. β) Präzipitation. γ) Bakteriolyse. δ) Hämolyse. ε) Komplementabsorption. ζ) Opsoninproben. η) Ueberempfindlichkeitsproben. ϑ) Nachweis von Toxin und Antitoxin. 13. Beziehung der Immunitätsforschung zur Pathologie und zur Physiologie.

1. Definition des Begriffs und Abgrenzung des Gebiets (Allergie). Unter Immunität eines Lebewesens versteht man, daß es durch eine bestimmte Krankheitsursache nicht krank gemacht wird; aus dem Begriff der Krankheitsursache folgt also, daß es sich bei der Feststellung der Immunität immer um einen Analogieschluß handelt — dasselbe Individuum zu einer anderen Zeit, andere Individuen der gleichen Rasse oder anderer Rasse, aber der gleichen Art, oder endlich irgendwelche Lebewesen näherer oder fernerer Verwandtschaft werden durch diese Ursache krank gemacht. Wenn dasselbe Individuum früher empfänglich war, so ist es erworbene Immunität, im anderen Falle angeborene oder natürliche Immunität des Individuums, der Rasse usw. Diese Vorstellung bezieht sich hauptsächlich auf die Empfänglichkeit für Infektionskrankheiten (parasitäre Krankheiten) und auf die Wirkung bestimmter Gifte; die einfache Gewöhnung an Gifte aber schließt man meist aus und begreift nur eine verhältnismäßig rasche Umstimmung gegen gewisse Gifte ein, in Analogie zu dem Umschlag von hoher Empfänglichkeit (Disposition) zu völliger Immunität, wie er beim Ueberstehen vieler Infektionskrankheiten, z. B. der Pocken, eintritt. Die Erforschung der Ursachen dieser Umstimmung aber hat dazu geführt, den Begriff auch zu erweitern, nämlich die veränderte Reaktionsweise einzubegreifen gegenüber Einwirkungen, die eigentlich keine Krankheitsursachen sind, und auch eine veränderte Reaktionsweise der Lebewesen, die sie nicht weniger empfindlich gegen eine besondere Einwirkung macht, sondern sogar empfindlicher. Für diesen erweiterten Begriff der Immunität hat v. Pirquet den Namen Allergie eingeführt.

2. Unterabteilungen: spezifische Immunität und Resistenz. Immunität in diesem Sinne bezieht sich immer nur auf eine spezifische Ursache, einen bestimmten lebenden Krankheitserreger oder bestimmte chemische Substanzen, sie ist also immer spezifische Immunität. Bei ihrer Untersuchung kann man aber die allgemeinen Abwehrmittel der Organismen gegen parasitische Lebewesen und gegen die Schädigung durch körperfremde Substanzen nicht außer acht lassen, da auf ihnen großenteils oder für manche Fälle allein die natürliche Immunität von Rassen, Arten usw. beruht und sie die Grundbedingungen sind, aus denen sich eine spezifische erworbene Immunität erst entwickeln kann. Mit M. Hahn bezeichnen wir diese Gruppe von Erscheinungen als die natürliche Resistenz eines Lebewesens und betrachten sie als einen wesentlichen Teil der Faktoren, die auch bei der spezifischen Immunität zur Geltung kommen.

3. Grade der Immunität. Immunität kann in verschiedenem Grade bestehen, was wir messen können an der Menge der Krankheitserreger oder des Giftes, die ohne Erkrankung vertragen werden; bei der absoluten Immunität können diese unbegrenzt sein, bei völliger Disposition erregen die denkbar kleinsten (1 Erreger bezw. 1 Molekül) mit Sicherheit die Erkrankung. Beide Grenzfälle sind wohl kaum je verwirklicht; alle zwischenliegenden kann man, je nach dem Gesichtspunkt, als verschiedene Grade der Immunität oder auch der Disposition bezeichnen: diese beiden Begriffe sind gewissermaßen reziprok zueinander. Wenn wir die Immunität gegen einen Krankheitserreger an der Menge desselben, die zur Infektion nötig ist, messen, so müssen wir ganz gleichbleibende Bedingungen für die Infektion anwenden (subkutane oder intra-

peritoneale oder intravenöse Einimpfung, Aufträufeln auf die unverletzte Schleimhaut usw., gleiche Rasse, gleiches Gewicht und gleiche Lebensbedingungen der Versuchstiere). Außerdem müssen wir voraussetzen können, daß die Eigenschaften desselben unverändert bleiben; in Wirklichkeit ist das nicht der Fall, die Erreger variieren in der Fähigkeit, Infektion zu erregen, in der Virulenz oder Infektiosität (s. 7Aα). Immunität und Virulenz sind korrelative Begriffe — man kann sie aneinander nur messen, sobald man den einen Begriff für die Versuchsreihe als genügend konstant betrachten kann: Reinkulturen oder Organe infizierter Tiere von gleichbleibender Virulenz bezw. frische Versuchstiere von gleichartiger, nicht individuell schwankender Empfänglichkeit. In manchen Fällen kann man Reihen verschieden empfänglicher Tiere und entsprechende Virulenzgrade des Erregers aufstellen; z. B. für die Milzbrandinfektion sind absteigend empfänglich: Meerschweinchen, Kaninchen, Ratten, Hunde, Tauben, Hühner. Meistens ist die Virulenz eines Erregers aber nur für eine bestimmte Tierart zu definieren, sie ist ebenfalls spezifisch; häufig ist Virulenzsteigerung gegen eine Tierart verbunden mit Abschwächung für eine andere.

4. Faktoren der Resistenz gegen Infektion. Gegen das Eindringen parasitischer Mikroorganismen sind die Metazoen zunächst mechanisch geschützt durch die verhornte Epidermis und durch den Schleimüberzug, die sonstigen Sekrete und die Flimmerhaarströmung der Schleimhäute. Wenn diese Verteidigungswerke der ersten Linie durch einen Zufall oder durch die Angriffswaffen der Mikroparasiten durchbrochen werden, so sind diese den Bestandteilen der Gewebslymphe, Plasma und Wanderzellen, ausgesetzt. In den meisten Fällen ruft ein solcher Einbruch eine Entzündung hervor (s. Pathologie, 12c), bei dem das gebildete Exsudat aus Leukozyten und Blutplasma besteht. Die Leukozyten vermögen als Phagozyten Bakterien und andere Mikroorganismen aufzunehmen, abzutöten und zu verdauen, wie insbesondere Metschnikoff bewiesen hat. Das Blutplasma und das Blutserum haben ebenfalls die Fähigkeit, Bakterien und andere Zellen zu schädigen, zu eigentümlicher Quellung und vollständiger Auflösung zu bringen: Bakteriolyse. H. Buchner führte das auf das Alexin des Blutserums zurück, einen Stoff, der außer durch seine Wirkung dadurch charakterisiert war, daß er durch Erhitzen auf mehr als 56° unwirksam gemacht wird. Wie unten (6cδ) auszuführen, wissen wir heute, daß die Alexinwirkung des frischen Blutes auf dem Zusammenwirken verschiedener Körper beruht. Durch die Anhäufung von Leukozyten und Blutserum wirkt also die Entzündung infektionsabwehrend und auch die späteren Stadien der Entzündung können so wirken. Das Einsetzen spezifischer Immunitätsreaktionen, das erst durch das Eindringen der Erreger in die Körpergewebe angeregt wird, tritt meist erst nach der Entzündung ein; man kann das als die Verteidigungsmaßnahmen der dritten Linie bezeichnen. Viele virulente Erreger haben nun aber die Eigenschaft, die Erscheinungen der Entzündung zu modifizieren durch Sekrete, Gifte, die auf die Gefäße und Wanderzellen wirken und auf diesem Wege sich gegen Bakteriolyse und Phagozytose zu schützen; darauf beruht der enge Zusammenhang zwischen Immunität gegen Infektion und gegen Gifte.

5. Immunität gegen Gifte. 5a) Bakteriengifte; Toxine. Bakterien bilden sehr verschiedene Giftstoffe. Am frühesten wurden aus Fäulnisgemischen die Ptomaine isoliert, zum Teil hochgiftige, zu den Alkaloiden gehörende Stoffe. Später erkannte man, daß ihre Bildung nicht für die einzelne Bakterienart charakteristisch ist, sondern daß sie Abbauprodukte, Bausteine des bei der Fäulnis durch die Enzyme verschiedener Bakterienarten zersetzten Eiweiß sind und daß sie bei den Infektionskrankheiten keine Rolle spielen. Aus Bakterienreinkulturen stellte man giftige Eiweißstoffe, Toxalbumine (Brieger) oder Bakterienproteïne ziemlich rein dar, die einen wesentlichen Leibesbestandteil der Bakterien bilden. Sie sind zum Teil für Bakterienarten charakteristisch, aber ihre Giftwirkung ist weder so stark noch so spezifisch, wie wir es zur Erklärung der Giftwirkung bei Infektion annehmen müssen; Bakterienproteïne aus hochvirulenten und aus ganz unschuldigen saprophytischen Bakterien zeigen oft ganz gleiche Wirkung. Dann gelang bei einigen sehr giftigen Bakterien die Darstellung spezifischer Toxine (v. Behring, Kitasato, Roux), zuerst des Diphtherietoxins und des Tetanotoxins aus Reinkulturen des Diphtherie- und Tetanusbazillus. Sie sind in wässriger Lösung lösliche Sekrete dieser Bakterien, chemisch nicht definiert (vermutlich keine Eiweißkörper, aber Kolloide, die sehr schwer eiweißfrei zu erhalten sind), sehr labiler Konstitution (durch Erhitzen auf Temperaturen von 60° aufwärts in Lösung rasch zerstört, langsamer durch Lichtwirkung, durch Sauerstoff bei mäßiger Temperatur usw.), von sehr hoher Giftigkeit. Das Tetanotoxin ist der giftigste (in kleinster Menge tödliche) bekannte Stoff; die Giftwirkung der Toxine ist streng spezifisch, nur auf bestimmte Tierarten und Organe wirksam; sie ist meist noch dadurch charakteri-

siert, daß sie erst nach einer längeren Inkubationszeit nach ihrer Resorption einsetzt. Endlich ist für die Toxine charakteristisch die Bildung von Antitoxin im Tierkörper und die streng spezifische gegenseitige Beeinflussung von Toxin und zugehörigem Antitoxin.

Dann hat man in Bakterien noch Endotoxine gefunden. Sie werden definiert als hochgiftige, spezifische Bestandteile der Bakterien, die nicht sezerniert werden, sondern nur durch teilweise oder völlige Zerstörung der Bakterienzellen in Lösung kommen. Inwieweit ihnen im übrigen die Eigenschaften der Toxine zuzuschreiben sind, ist strittig, ihre Unterscheidung von giftigen Bakterienproteïnen sehr schwierig, daher die Abgrenzung derselben heute kaum möglich. Endlich können an und für sich ungiftige Eiweißstoffe der Bakterien im Tierkörper zu Giften umgewandelt werden, s. unten 6Ae.

Gifte mit den Eigenschaften der Toxine werden auch von höheren Pflanzen gebildet (z. B. Ricin im Ricinussamen, Abrin in der Paternosterbohne, Robin aus Robinia Pseudacacia), von höheren Pilzen (Amanitatoxin aus Amanita phalloides), von Tieren (Schlangengifte, Blutserum des Aals, Gift des Skorpions, Leibesflüssigkeit der Kreuzspinne und vieler niederer Tiere).

5b) Natürliche Immunität gegen Gifte. Jede Giftwirkung ist bedingt zunächst durch eine gewisse Konzentration des Giftes; eine spezifische Giftwirkung auf einzelne Funktionen und Organe ist dadurch erklärlich, daß sich das Gift in dem betreffenden Organ anreichert, wie Paul Ehrlich zuerst ausgeführt, Overton und H. H. Mayer für die Narkotika gezeigt haben. Vgl. Narkose und Gifte. Diese Anreicherung kann bedingt sein durch die verschiedene Löslichkeit in oder durch chemische Affinität zu den Zell- und Gewebsbestandteilen. Die Inkubationszeit hängt zum Teil davon ab, daß diese Anreicherung des Giftes in den giftempfindlichen Organen eine bestimmte Zeit erfordert; diese ist abhängig von der Gesamtmenge des resorbierten Giftes (seiner Konzentration), von der Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit und damit auch von der Temperatur. Giftanreicherung in einem Organ oder Gewebe bedeutet aber noch nicht Giftempfindlichkeit dieses Organs — diese, deren Mechanismus wir noch nicht genauer kennen, muß außerdem vorhanden sein; diese Wirkung erfordert bei den Toxinen auch eine bestimmte Zeit — der zweite Teil der Inkubationszeit eines Giftes. Vollständige oder relative angeborene Immunität gegen ein Gift kann also verschiedene Ursachen haben, wie sich am besten am Tetanotoxin zeigen läßt: dieses ist erstlich, wie die meisten Toxine, unschädlich, wenn es mit der Nahrung zugeführt wird; denn es wird durch die Verdauungssäfte zerstört. Auf anderem Wege (parenteral) zugeführt, ruft es schwere Funktionsstörungen bestimmter Nervenzentren hervor (Krämpfe, Steigerung der Reflexerregbarkeit), weil es im Nervengewebe gespeichert wird; diese Speicherung ist nachweisbar durch Verimpfung des vergifteten Nervengewebes auf andere hochempfindliche Tiere, bevor die Wirkung manifest wird. Wenn sie fehlt (bei der Schildkröte) ist das Tier unempfänglich. Relative Immunität besitzen aber auch solche Tiere, bei denen das Tetanotoxin nicht nur im Nervengewebe, sondern auch in anderen Organen gespeichert wird, in denen es keine, oder doch nicht so gefährliche Wirkungen hervorruft, z. B. in der Leber des Kaninchens und Meerschweinchens: um bei diesen Tieren Krämpfe hervorzurufen, muß man ihnen auf das Körpergewicht berechnet größere Mengen Tetanusgift einspritzen als den meisten anderen Säugetieren. Die Unabhängigkeit von Speicherung und Giftwirkung wird ersichtlich beim Frosch, der unter normalen Bedingungen unempfindlich ist, obgleich sein Zentralnervensystem sich mit Tetanotoxin anreichert; Krämpfe aber treten erst auf, wenn der vergiftete Frosch längere Zeit auf einer erhöhten Temperatur (30° C) gehalten war. Ein letzter möglicher Fall ist die Zerstörung des Giftes innerhalb eines bei anderen Tierarten empfänglichen Organs; so wird Strychnin im Herz von Schnecken zerstört.

5c) Erworbene spezifische Immunität gegen Toxine; Antitoxin. Es gelingt, für ein Toxin empfängliche Säugetiere durch Verimpfung von nicht tödlichen Dosen dieses Toxins zu immunisieren, so daß sie steigende, vielmals tödliche Dosen dieses Toxins ohne Schaden ertragen. Meist ist es besonders schwierig, den ersten Schritt auf diesem Wege zu tun, eine Grundimmunität herzustellen; C. Fränkel, Behring, Roux gelang dies, indem sie Toxine vor der Verimpfung abschwächten durch vorsichtiges Erhitzen oder durch chemische Mittel. Heute bedient man sich dazu meist der Simultanimpfung (s. unten 11C). Ist einmal die Grundimmunität vorhanden, dann gelingt es, besonders bei großen Tieren (Ziegen, Eseln, Pferden) leicht, durch Steigerung der eingespritzten Toxindosen Unempfänglichkeit für hundertfach tödliche zu erzielen, im Gegensatz zu der Gewöhnung an chemisch definierte Gifte (Narkotika und andere), bei denen durch langsame Steigerung eine mäßige Unempfindlichkeit leicht zu erreichen ist, aber bald eine Grenze der Toleranz erreicht wird.

Das Serum solcher Tiere hat die Eigenschaft, daß es, anderen Tieren (auch anderer Art) eingespritzt, sie ebenfalls in gewissem Maße unempfindlich macht gegen das betreffende Toxin: passive Immunität; noch wirksamer ist diese Entgiftung, wenn man das antitoxische Serum mit der Toxinlösung im Glase mischt und einige Zeit stehen läßt bis zur Injektion. P. Ehrlich hat gezeigt, daß dann von einem Serum und einer Toxinlösung sich ganz bestimmte Mengen entsprechen, von denen die erstere die letztere neutralisiert, gleichgültig ob man von beiden Bruchteile oder das Vielfache nimmt: das sogenannte „Gesetz der Multipla", richtiger der konstanten Proportion, das mit der Stöchiometrie der chemischen Reaktionen verglichen wird. Die entgiftende Substanz des Serums wird Antitoxin genannt; seine chemische Konstitution ist unbekannt, möglicherweise könnte es zu den Eiweißkörpern gehören, jedenfalls ist es kolloidal. Es ist einzig charakterisiert durch die streng spezifische Wirkung auf das Toxin. Durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 55° und 65° wird es zerstört, d. h. wird unwirksam (s. unten 11 Bα und 12 Bh).

5d) Theorien der Antitoxinbildung und Antitoxinwirkung. α) Aeltere Theorien. Eine der ersten Vermutungen war, daß das spezifische Antitoxin ein Umwandlungsprodukt des eingeführten Toxins sei. Diese Annahme wurde widerlegt durch die Beobachtung, daß bei früher schon immunisiert gewesenen Pferden die Einimpfung einer sehr kleinen Toxinmenge die Produktion von so viel Antitoxin auslösen kann, daß mehr als 100000 der eingeführten Dosen dadurch neutralisiert werden (Knorr 1895). Ebenso ließ sich die Annahme, daß das Toxin durch das Antitoxin zerstört werde, nicht aufrechterhalten, weil sie erstlich schlecht zu der festen quantitativen Beziehung zwischen Antitoxin und dem dadurch zu neutralisierenden Toxin stimmt und zweitens in einzelnen Fällen und unter bestimmten Bedingungen sich aus den unwirksamen Gemischen das Toxin wiedergewinnen läßt, z. B. durch Erhitzen auf einen bestimmten Grad, wenn seine Widerstandsfähigkeit gegen Hitze höher ist, als die des Antitoxins. Morgenroth zeigte, daß in bestimmten Fällen durch Ansäuern in einem lange bestehenden unwirksamen Toxin-Antitoxingemisch beide Komponenten wieder frei werden. Allgemein durchführbar ist dieser Versuch nicht, weil die meisten Toxine in saurer Lösung schnell zersetzt werden.

β) Seitenkettentheorie. Ehrlich nahm deshalb an, daß die entgiftende Wirkung des Antitoxins auf das Toxin in einer chemischen Verbindung beruhe und verband damit die folgende Theorie über die Entstehung des Antitoxins: Die Giftwirkung des Toxins beruhe auf einer chemischen Affinität (oder Avidität) zu bestimmten Protoplasmastrukturen; diese seien reaktionsfähige, an das riesige lebende Eiweißmolekül gebundene Komplexe, Seitenketten, deren eigentliche Aufgabe es sei, Nahrungsstoffe an dies Molekül zu binden. Geschehe dies, so werde das betreffende gebundene Molekül in die intramolekularen Umlagerungen einbezogen, assimiliert, und die Seitenkette wieder mit freier Affinität rekonstruiert. Jede Zelle besitze viele, verschiedenartige, für ihre Bedürfnisse eingestellte derartige Assimilationsorgane, die er deshalb Rezeptoren nennt. Sei es aber ein Toxin, das so gebunden wird, so sei es nicht assimilationsfähig; abgesehen von etwa weitergehender Schädigung der betreffenden Zelle bleibe die entsprechende Seitenkette dauernd damit behaftet und funktionsunfähig. Auf diese Beeinträchtigung reagiere das lebende Protoplasma mit kompensatorischer und überkompensatorischer Neubildung der entsprechenden Seitenketten. Der Ueberschuß von diesen werde abgestoßen, gerate in das Blutplasma und diese freien Rezeptoren stellten das Antitoxin dar. Dies verbinde sich gemäß seiner Struktur mit dem Toxin und sättige damit dessen Affinität zu den Seitenketten des lebenden Protoplasma ab, womit es entgiftet sei. Die gleiche Vorstellung überträgt Ehrlich auf die Entstehung der später zu besprechenden, durch verschiedene körperfremde Substanzen hervorgerufenen und verschieden wirkenden Immunkörper, wodurch diese alle als Antikörper und die Stoffe, mit denen sie spezifisch reagieren, als Antigene charakterisiert werden. Beide Gruppen von Stoffen sind ausgezeichnet durch die spezifisch reagierenden Atomgruppen ihres Moleküls, durch die sie, jeder Antikörper mit dem Antigen, durch dessen Einführung in den Kreislauf er hervorgerufen war, sich verbinden können — daher sie als Haptine zusammengefaßt werden. Die eigentlichen Nahrungsstoffe seien keine Antigene, weil ihre Bindung keine Abstoßung der Rezeptoren veranlasse, und einfache, chemisch definierbare Gifte seien es ebensowenig, weil sie das Protoplasma bei ihrer Bindung gleich zerstörten. Später hat Ehrlich aber, auf Grund seiner Untersuchungen über die Arzneimittelwirkung auf Trypanosomen, doch auch den Begriff von Chemorezeptoren zur Bindung definierbarer Atomgruppierungen eingeführt, doch auch die Vorstellung, daß diese nicht Antigene seien, weil die Chemorezeptoren auf übermäßige Inanspruchnahme hin nicht mehrgebildet, sondern im Gegenteil rückgebildet würden, Rezeptorenschwund.

Die feste Proportion zwischen Toxin

und entgiftendem Antitoxin gilt nur für die einzelne Toxinlösung (nicht für solche verschiedenen Ursprungs) und auch für diese nicht dauernd; solche Lösungen altern, wenn sie nicht unter ganz bestimmten Bedingungen konserviert werden, verlieren dabei an Giftigkeit, aber nicht, oder nicht in gleichem Maße an Bindungsfähigkeit mit dem Antitoxin, wodurch eben das Verhältnis zwischen Giftgehalt der Lösung und Bedarf an Antitoxin zur Neutralisierung verändert wird. Ehrlich nimmt deshalb Toxinmodifikationen an, bei denen die Giftigkeit, aber nicht die Bindungsfähigkeit zum Antitoxin verändert ist und kommt dadurch zu der Vorstellung, daß im Toxinmolekül zwei wesentliche, aber jede für sich veränderliche Strukturen aneinandergeknüpft seien: die toxophore Gruppe, auf der die Giftwirkung, und die haptophore, auf der die Spezifität und die Bindungsfähigkeit an das Antitoxin beruhe. Die entgiftete, aber bindungsfähige Modifikation bezeichnet er als Toxoid; solche mit abweichender (gemilderter) Giftwirkung und zuweilen anderer stärkerer oder schwächerer Avidität, aber zum gleichen Antitoxin, als Toxone.

γ) Kritik der Seitenkettentheorie und andere Erklärungsversuche. Mit Hilfe dieser Annahmen vermag Ehrlich die sehr wechselnden Beziehungen zwischen Giftwirkung einer Toxinlösung und ihrer Entgiftung durch Antitoxin immer darzustellen, indem er von Fall zu Fall eine verschiedenartige Zusammensetzung aus den Toxinmodifikationen, ein anderes Giftspektrum annimmt. Um auch verschiedenartige Wirkung des gleichen Gemisches bei verschiedenartiger Applikation an die Tiere (subkutan oder intravenös, bald oder spät nach der Mischung) und bei verschiedenen Tierarten zu erklären, muß noch angenommen werden, daß in ihnen eine doppelte Art der Bindung, eine rasch eintretende, reversible, und eine langsam eintretende, irreversible, vorhanden sei (Verfestigung der Bindung). Gegen diese Annahmen ist eingewandt worden, daß sie zu verwickelt und künstlich seien. Bordet u. a. nehmen an, es handle sich nicht um eigentlich chemische, sondern um kolloidale Reaktionen (Adsorptionsbindung), und ein Teil Toxin könne sich mit verschiedenen Mengen von Antitoxin verbinden. Wenn diese Bindung nicht das Maximum erreiche, so ergebe sich die abgeschwächte (Toxon-) Wirkung. Als Beweis spielt der Bordet-Danyszsche Versuch eine Hauptrolle, der lehrt, daß bei fraktioniertem Zusatz der gleichen Toxinmenge zu einer Antitoxinlösung ein Ueberschuß akut tödlichen Giftes bleibt, während bei einzeitiger Mischung sich keine oder nur abgeschwächte Wirkung zeigt. Auf diesem Wege ist es aber bisher nicht möglich, die strenge Spezifität der Toxin-Antitoxinreaktion und die Entstehung eines so spezifischen Körpers, wie das Antitoxin ist, als Folge der Toxineinführung zu erklären.

Auf der andern Seite suchten Arrhenius und Madsen die Annahmen dadurch zu vereinfachen, daß sie das Massenwirkungsgesetz unter Voraussetzung von schwacher Affinität des Toxins und Antitoxins und Dissoziierbarkeit ihrer Verbindung anwendeten. Die chronische, nicht tödliche Giftwirkung unvollständig neutralisierter (Toxon-) Gemische beruhe auf allmählicher Dissoziation und Freiwerden kleiner Toxinmengen im Körper. Diese Erklärung paßt aber nicht auf alle Fälle. Vermutlich ist die Affinität zwischen Toxin und Antitoxin für jedes Toxin verschieden; Massenwirkungsgesetz und Dissoziation und auch kolloidale Reaktionen (Koagulation oder Adsorption des Toxin-Antitoxinkomplexes) spielen in jedem Falle eine andere Rolle. Der Vorzug der Seitenkettentheorie ist, daß sie Wirkung und Entstehung des Antitoxins in Beziehung setzt und sie zugleich in allgemein anwendbare Vorstellungen über die Ernährung der Zellen und das Protoplasmawachstum einordnet. Wenn freilich auch die Seitenkettentheorie nicht als die alleinrichtige Erklärung erwiesen ist, und obgleich sie nur als brauchbare Hypothese betrachtet werden kann, ist doch dieser ihr Vorzug durch keine andere Annahme wett gemacht worden.

Das gilt besonders auch von zwei neuen Versuchen, die Entstehung spezifischer Antikörper zu erklären. Rusznyak weist weitgehende Analogien auf zwischen der die Fermentwirkung hemmenden Wirkung der Spaltprodukte eines fermentativen Prozesses und der die Toxinwirkung aufhebenden des Antitoxins und will deshalb die Toxine als Fermente, die Antitoxine als ihre Spaltprodukte angesehen wissen. Es fehlt aber der direkte Beweis, daß die Toxine als Fermente wirken und es ist besonders unwahrscheinlich, daß sie im schon immunen Tier ohne Vergiftungserscheinungen solche Mengen Spaltprodukte erzeugen sollten, wie sie Antitoxinbildung hervorrufen. Bail (auf Grund von Versuchen über Bakteriolyse und Hämolyse, vgl. 6Ac) stellt sich vor, daß im Blutserum „normale Antikörper" kreisten, die sich mit großer Affinität mit allen Arten körperfremder Substanzen (Antigenen) verbänden, und daß dann diese Verbindungen wieder gesprengt würden, aber derart, daß die vorher unspezifischen Substanzen nun zu spezifisch reagierenden würden; die unspezifischen würden wieder ersetzt. Bail verlegt also die Entstehung der spezifischen Rezeptoren aus den Zellen in die Blutflüssigkeit. Zur Erklärung aller Einzelfälle,

z. B. der Knorrschen Beobachtung, hat er sie nicht anzuwenden versucht.

6. Spezifische Immunität gegen Zellen und Eiweißkörper. Die Seitenkettentheorie nimmt an, daß sehr viele körperfremde Substanzen als Antigene wirken und die Mehrproduktion und Abstoßung von Rezeptoren, d. h. Bildung von spezifischen Antikörpern herbeiführen können. Das ist in der Tat der Fall und wir kennen mannigfaltige Arten von Antikörpern, die nach Einführung sowohl von körperfremden Zellen wie von Eiweißkörpern in den Kreislauf der Wirbeltiere gebildet werden und im Serum auftreten. Man teilt sie ein einerseits nach den Antigenen, durch die sie hervorgerufen werden, andererseits nach der Art ihrer Wirkung.

A. Die einzelnen Antikörperarten.

6Aa) Agglutinin. Bei künstlicher Immunisierung mit Bakterien und im Verlauf mancher bakterieller Krankheiten nimmt das Serum die Eigenschaft an, fein verteilte Suspensionen dieser Bakterien zu agglutinieren, d. h. auszuflocken, was man mit dem Mikroskop und mit bloßem Auge sehen kann (Gruber und Durham 1895). Auch frisches Serum wirkt ähnlich auf manche Bakterienarten, das Immunserum aber in sehr großer Verdünnung (50 bis 1 000 000 fach) und spezifisch nur auf die betreffenden Bakterien. Die verursachende Substanz, die dabei an die Bakterien gebunden wird, heißt Agglutinin; sie findet sich quantitativ in der Euglobulin- (oder bei manchen Tierarten der Paraglobulin-)fraktion des Serumeiweißes wieder und verträgt Erhitzung bis zu etwa 70° ohne wesentliche Veränderung ihrer Wirkung. Die eigentliche Agglutination ist wie andere Flockungserscheinungen ein chemisch-physikalischer Vorgang, abhängig vom Salzgehalt der Lösung, der Temperatur und anderen Bedingungen. Von ihr zu unterscheiden ist die spezifische Bindung des Agglutinins an die Bakterien; sie ist dadurch charakterisiert, daß die Bakterien vieltausendfach größere Agglutininmengen zu binden vermögen, als zur Einleitung des Agglutinationsvorgangs nötig sind, daß die Menge des gebundenen Agglutinins abhängig ist von der Konzentration desselben in der Lösung und daß die Bindung dissoziierbar ist. Die Bakterien werden durch diese Beladung mit Agglutinin nicht merkbar geschädigt. Im Sinne der Seitenkettentheorie nimmt man an, daß es dieselbe Substanz, die durch Bindung an die Protoplasmarezeptoren die Agglutininbildung hervorrief, das Agglutinogen ist, das nun umgekehrt das Agglutinin an die Bakterien bindet.

α) Uneinheitlichkeit des spezifischen Agglutinins. Der Versuch, durch die hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten das Wesen des Vorgangs (ob chemische Verbindung, Lösung oder Adsorption) zu erkennen, wird erschwert durch die Tatsache, daß auch das spezifische Agglutinin gegen eine Bakterienart und das in dieser vorhandene Antigen, das Agglutinogen, nicht als einheitliche Körper, sondern als Gemenge einander ähnlicher und ähnlich wirkender Stoffe anzusehen sind. Das folgt aus der Tatsache, daß viele Agglutininsera nicht vollkommen spezifisch wirken, sondern auch verwandte Bakterienarten ausflocken außer der Art, mit der sie hervorgerufen sind (Gruppenagglutination), und daß sich hierbei erstlich quantitative Unterschiede finden und zweitens durch Absorption mit einzelnen beeinflußten Bakterienarten streng spezifische Agglutininlösungen gewinnen lassen (Castellanischer Versuch).

Ebenso wie für Bakterien werden auch gegen Trypanosomen spezifische Agglutinine gebildet und auch gegen eingeimpfte rote Blutkörperchen anderer Tierspezies: Hämagglutinin. Zuweilen wird Agglutinationskraft auf artgleiche und sogar (bei kranken Menschen) auf die eigenen Blutkörperchen beobachtet: Iso- und Autohämagglutinin.

β) Bildung und Schwinden von Agglutinin und anderen Antikörpern. Wegen der leicht quantitativ anzustellenden Versuche eignet sich das Agglutinin besonders zu Untersuchungen über die Bildung der Antikörper. Nach einmaliger Einimpfung des Antigens tritt der Maximalgehalt im Blut etwa am 10. Tage auf und sinkt dann stufenweise. Bei wiederholter Einimpfung steigt er sprungweise immer höher, wenn die Impfmengen und die Intervalle gut gewählt werden. Bei übermäßiger, zu großer oder zu häufiger, Antigeneinimpfung geschieht dies nicht und der Agglutiningehalt kann unter Eintritt von Kachexie rasch zurückgehen. Auch die Avidität des Agglutinins, das heißt seine Verteilung zwischen Bakterien und Lösung bei großem Ueberschuß, ändert sich im Laufe der Immunisierung und geht der Gesamtmenge parallel (P. Th. Müller). Der scheinbar gleichmäßige Agglutiningehalt in manchen Perioden nach der Immunisierung scheint darauf zu beruhen, daß Neubildung und Zerstörung (oder Ausscheidung) sich die Wage halten. Wird agglutinierendes Serum einem anderen Tier eingespritzt, so nimmt die damit übertragene agglutinierende Wirkung des Serums dieses Tieres bald ab, rascher wenn ein artfremdes, langsamer wenn ein artgleiches Tier passiv immunisiert wurde. Wird ein früher aktiv immunisiertes Tier, bei dem kein abnorm hoher Agglutinin-

gehalt mehr vorhanden, neu geimpft, so wird rascher und mehr Agglutinin gebildet als bei einem frischen Tier. Alle diese Regeln scheinen auch für andere Antikörper zu gelten.

6 A b) Präzipitin. Dem Agglutinin steht das Präzipitin sehr nahe; Agglutininbildung wird nämlich auch ausgelöst, wenn nicht die Bakterien selbst, lebend oder tot, sondern nur Extrakte aus ihnen verimpft werden. Werden aber solche klare Extrakte aus Bakterienkulturen mit diesem Immunserum versetzt, so tritt eine Trübung, Präzipitation der gelösten Eiweißsubstanzen ein (Kraus 1897). Ebensolche spezifisch präzipitierende Sera kann man aber durch Einimpfung aller genuinen löslichen Eiweißkörper aller Organismen gewinnen, z. B. mit Blutserum, mit Milch, mit Pflanzenproteïnen.

Die Spezifität dieser Fällungsreaktionen ist ebenso groß wie bei der Agglutination und sie erleidet dieselben Ausnahmen: Eiweißkörper aus verwandten Organismenarten werden durch das gleiche Serum, aber mit quantitativen Unterschieden, ausgefällt. Aus den gleichen Gründen wie bei den Agglutininen muß man scheinbar einheitliche Präzipitine und Präzipitogene als Gemische verschiedener streng spezifisch reagierender Körper ansehen. Unter diesen Umständen ist die Entscheidung, wie weit Agglutinin und Präzipitin identisch seien, schwer zu treffen — wahrscheinlicherweise ist in einem Agglutinin für Typhusbazillen und einem Präzipitin für Extrakt aus ihnen ein Teil der Komponenten identisch. Gegen verschiedene Eiweißkörper aus demselben Tier lassen sich nur ausnahmsweise streng spezifische Präzipitine gewinnen, wie z. B. gegen Extrakte aus der Kristallinse der Augen; vermutlich beruht aber auch dies nur darauf, daß die Präzipitogene, d. h. das Eiweiß verschiedener Organe oder die verschiedenen Fraktionen des Serumeiweißes nicht einheitlich, sondern Gemische von zum Teil identischen Körpern sind.

Die Präzipitation wird ähnlich der Agglutination durch Salzgehalt u. a. mitbedingt. Im Präzipitat lassen sich beide Komponenten, das Antigen, die präzipitable Substanz und das Präzipitin, Euglobulin des Serums des immunisierten Tieres, nachweisen. Letzteres macht die Hauptmasse des Präzipitats aus und auch ein großer Ueberschuß von ihm stört die Präzipitation nicht, während ein Ueberschuß von Präzipitogen das schon gebildete Präzipitat wieder lösen kann. Die Verwertung der Präzipitinreaktion s. unten 12 B b und Blut, 3 b α.

6 A c) Lysin. α) Spezifische Bakteriolyse. Bei der Immunisierung eines Tieres mit Bakterien nimmt die bakteriolytische Fähigkeit seines Serums (vgl. 4) gegen das betreffende Bakterium zu. In welchem Maße, das läßt sich aber nur bei besonderen Versuchsanordnungen richtig beurteilen, wie im R. Pfeifferschen Versuch: virulente Choleravibrionen werden in gleicher Menge in die Bauchhöhle von zwei Meerschweinchen gespritzt, bei dem einen Tier unter Zufügen einer kleinen Menge von Choleraimmunserum, bei dem anderen nur mit entsprechendem Normalserum versetzt. Bei dem ersten Tier tritt dann in der Bauchhöhle in den ersten Stunden Quellung und Auflösung der Vibrionen ein, das Tier bleibt gesund; bei dem Kontrolltier geht nur ein kleiner Teil der Vibrionen zugrunde, die übrigen vermehren sich und das Tier geht an der Infektion am andern Tag ein. Auch außerhalb des Tieres kann man unter dem Mikroskop die gesteigerte Bakteriolyse oder im Aussaatversuch die erhöhte bakterizide Kraft des frischen Immunserums feststellen. Im Pfeifferschen Versuch ist aber auch altes und auf 56° erhitztes (inaktiviertes) Immunserum von gleicher Wirkung wie frisches, ebenso und sogar in großer Verdünnung, wie Bordet gezeigt hat, in vitro, wenn man ihm etwas frisches und für sich kaum wirkendes verdünntes Normalserum zufügt; ohne solchen Zusatz hat inaktiviertes Immunserum in vitro gar keine bakterizide Wirkung. Die spezifische bakterizide und bakteriolytische Wirkung des Immunserums beruht also auf zwei Substanzen, einem spezifischen, durch mäßiges Erhitzen nicht beeinflußten Immunkörper und einem Stoff, der im frischen Serum und in der entzündeten Bauchhöhle des Meerschweins auch ohne vorhergehende Immunisierung vorhanden ist und die Eigenschaften des Buchnerschen Alexins besitzt.

β) Spezifische Hämolyse. Frisches Blutserum bewirkt auch den Austritt des Hämoglobins aus roten Blutkörperchen anderer Tierarten, wie schon Buchner beobachtete und auf das Alexin zurückführte. Auch diese hämolytische Wirkung wird gesteigert durch Einspritzung mit den betreffenden Blutkörperchen und auch hierbei tritt ein hitzebeständiger Immunkörper auf, dessen Menge sich erst durch starke Verdünnung des Immunserums und Zusatz von etwas frischem Serum richtig beurteilen läßt. Solche hämolytische Versuche lassen sich im Glase bequemer und genauer quantitativ anstellen als die bakteriolytischen und dienten daher hauptsächlich zur Erforschung der Beziehungen zwischen dem hitzebeständigen spezifischen und dem thermolabilen nicht spezifischen Anteil.

γ) Vorstellungen über den komplexen Bau der Lysine. Ambozeptor und Komplement. Bordet und

Ehrlich haben hauptsächlich unsere Vorstellungen über die Bedeutung der zwei Substanzen im aktiven lytischen Immunserum entwickelt. Bordet sieht im Alexin Buchners die eigentlich wirksame Substanz, die auch von den aufzulösenden Zellen unmittelbar gebunden werde, denn sie wird bei der Bakterio- und Hämolyse verbraucht. Dem spezifischen Immunkörper schreibt er die Rolle einer Beize zu, durch die die Zellen, die sich mit ihr beladen haben, befähigt werden, das Alexin in viel höherem Maße zu binden und daher auch seiner Wirkung stärker zu unterliegen; diese Beladung mit dem Immunkörper bezeichnet er als Sensibilisieren der Zellen. Beide Reaktionen, besonders aber die unspezifische der Alexinbindung an frische oder schon sensibilisierte Zellen möchte er als kolloidal, als Adsorption betrachten. Ehrlich dagegen setzt spezifische chemische Bindungen voraus, die sowohl zwischen der Zelle, die das Antigen ist, und dem Immunkörper, als auch zwischen diesem und dem eigentlich wirksamen thermolabilen Stoff statthaben: der letztere werde nur durch Vermittlung des ersteren an die Zelle gekoppelt. Deshalb nennt er diesen, der zwei haptophore Gruppen besitze, Ambozeptor, den anderen Komplement. Den Ausdruck Alexin vermeidet er, weil dieser von Buchner im Normalserum nachgewiesene Stoff nicht mit dem Komplement identisch sei, sondern dies plus Ambozeptoren für die betroffenen Bakterien oder Erythrozyten bedeute. Solche Normalambozeptoren, die zufällig zu den körperfremden Zellen Affinität besäßen, seien in geringer Zahl im Blutplasma vorhanden, weil sie im Verein mit dem Komplement im inneren Stoffwechsel Bedeutung hätten für den Abbau abgenutzter Zellen. Durch Zuführung des Antigens würde ihre Neubildung angeregt und so entstehe der spezifische Immunkörper, während das Komplement bei der Immunisierung nicht vermehrt wird. Diese Vorstellungen ergänzen also die Seitenkettentheorie und setzen auch die Lysine in enge Beziehung zu physiologischen Funktionen. Ihr Zutreffen für die hämolytische Wirkung von Normalserum wird dadurch bewiesen, daß in mancherlei Kombinationen inaktiviertes Normalserum einer Tierart (Ambozeptor) mit frischem Serum einer anderen Art (Komplement) auf bestimmte Erythrozyten weit stärker hämolytisch wirkt, als jedes einzelne frische Serum. Neue Beobachtungen lehren auch, daß gemeinsame Rezeptoren in den Eiweißsubstanzen der verschiedensten Organismen vorkommen, deren teilweise Identität sich nach dem Schema des Castellanischen Versuchs erweisen läßt; so ruft die Immunisierung mit Paratyphusbazillen beim Kaninchen das Auftreten eines hämolytischen Ambozeptors für die roten Blutkörperchen des Schafes hervor, der aber auch durch jene Bakterien gebunden wird; letzteres gilt nicht für ein Hämolysin, das durch die Schafblutkörperchen selbst hervorgerufen ist.

Die Bindung der Ambozeptoren an die Zellen und die des Komplements an die sensibilisierten Zellen folgen verschiedenen Gesetzen: erstere erfolgt auch in der Kälte und scheint denselben Regeln zu unterliegen wie die Agglutinin- und Präzipitinbindung, letztere erfolgt nur bei höherer Temperatur, so daß aus einem Ambozeptoren und Komplement enthaltenden Serum bei 0° die Blutkörperchen erstere allein abzuscheiden vermögen (Kältetrennungsversuch von Ehrlich und Morgenroth). Bei Körpertemperatur dagegen binden die irgendwie sensibilisierten Zellen das Komplement rasch. Ein Optimum der Wirkung kann bei verschiedenem Verhältnis von Ambozeptor und Komplement eintreten: ein Uebermaß von diesem oder jenem macht eine Verminderung des anderen Stoffes wett. Nach Ehrlichs Vorstellung existieren gleichwohl auch Komplexe von Ambozeptoren und Komplement ohne Bindung an das Antigen (fertiges Hämolysin in Lösung) und kann ein großer Ueberschuß von Ambozeptor die Lyse hemmen: Komplementablenkung. Die Berechtigung dieser Anschauung ist zweifelhaft geworden auf Grund der neueren, die Sache sehr komplizierenden, im folgenden darzulegenden Erfahrungen.

δ) Eigenschaften und Komponenten des Komplements. Das Komplement, das nicht nur bei diesen, sondern auch bei anderen später zu besprechenden Immunitätsreaktionen und höchstwahrscheinlich auch bei den physiologischen Funktionen des Stoffaustausches innerhalb des Organismus eine bedeutende Rolle spielt, ist ein höchst labiler Körper, dessen Wirkung durch die verschiedensten Einwirkungen gehemmt, der also dabei, wie die erste Vermutung lautet, zerstört wird. Nur in trockenem Zustand, vor Licht und Luft geschützt, ist es längere Zeit zu konservieren. Rasch wird es zerstört durch Erhitzen auf mehr als 50° (inaktiviertes Serum), durch Schütteln, besonders bei Luftzutritt und mäßiger Wärme (Schüttelserum), und durch osmotische Einflüsse, bei denen ein Teil der Eiweißkörper des Serums, nämlich die Globuline, gefällt werden. Die Wirksamkeit kann aber in diesen Fällen auf verschiedene Weise wiederhergestellt werden durch Zusatz anders behandelten, an und für sich ebenfalls unwirksamen Serums. So ist man genötigt, mehrere Komponenten des Komplements anzunehmen; zunächst eine Komponente, die mit dem Globulin gefällt

wird und eine, die mit dem Albumin in Lösung bleibt, wenn das Serum der Dialyse ausgesetzt oder mit stark verdünnten Säuren behandelt wird. Durch Vereinigen dieser beiden Komponenten in neutraler Lösung bei normalem osmotischem Druck kann, bei sorgfältigem Verfahren, die volle ursprüngliche Wirkung wiederhergestellt werden. Werden die Lösungen der einzelnen Komponenten mit sensibilisierten Blutkörperchen zusammengebracht, so ergibt sich, daß der Globulinteil von diesen gebunden wird, der Albuminteil allein aber nicht, sondern nur zusammen mit jenem, oder an Blutkörperchen, die auch mit jenem schon beladen, die persensibilisiert sind. Im Sinne der Seitenkettentheorie bezeichnet man deshalb den Globulinteil als Mittelstück, den Albuminteil als Endstück; die Vorstellung ist, daß zur lytischen Wirkung auf die Bakterien oder Blutkörperchen jedesmal eine Kette zustande kommen muß, in der Zellbestandteil, Ambozeptor, Mittelstück und Endstück durch spezifische Affinitäten aneinander geheftet seien, das Endstück erst die ergophore Gruppe besitze, auf der die Wirkung beruht, die anderen Glieder je ein oder zwei haptophore Gruppen. Auch die Bildung dieser Kette ist durch das Massenwirkungsgesetz und die Temperatur geregelt: werden sensibilisierte Blutkörperchen mit ursprünglichem Komplement bei niederer Temperatur digeriert, so wird zwar nie das ganze Komplement gebunden, aber je nachdem eine eben ausreichende oder eine stark überschießende Ambozeptorenmenge an die Blutkörperchen gebunden ist, tritt nun in der Kälte eine Bindung des Mittelstücks ein oder nicht, resultieren persensibilisierte Blutkörperchen und freies Endstück oder bleiben sensibilisierte Blutkörperchen und ganzes Komplement bis zur Erwärmung bestehen. Die Eigenschaften des Schüttelserums endlich lehren, daß hier keine der eben genannten, sondern eine dritte Komponente, die sich nach der Dialyse in beiden Portionen findet, verändert ist.

ε) Wirkungsweise des Komplements. Komplementabsorption. Bordets Antikörper. Die lytische Wirksamkeit von Alexin und Komplement ist von Anfang an mit Fermentwirkung verglichen worden. Der Ferment natur des Komplements schien aber zu widersprechen, daß es bei seiner Wirkung verschwindet und daß eine bestimmte Komplementmenge keine unbegrenzte oder auch nur sehr große Menge sensibilisierter Blutkörperchen oder Bakterien zu lösen vermag; wie groß diese ist, hängt wesentlich von der Versuchsanordnung ab, nicht nur von der Ambozeptorenmenge, mit der sensibilisiert wurde und ob diese vorher (und wie lange) oder gleichzeitig mit dem Komplement zugesetzt wird, sondern auch ob die sensibilisierten Zellen auf einmal oder fraktionsweise und in welchen Zeitabschnitten zugefügt werden: Bordets Versuch analog dem Danysz-Versuch (oben 5 d *γ*) und Liefmann. Die neueren Untersuchungen lehren, daß jedenfalls nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Komplements vor dem Eintritt der Hämolyse gebunden sein muß, daß der Schwund des Komplements, durch den fast in allen hämolytischen Versuchen das gesamte vorhandene beseitigt wird, in der Hauptsache erst nach der Wirkung (durch Bindung an die Stromata der Blutkörperchen) erfolgt und daß die Wirksamkeit von der Konzentration, nicht von der absoluten Menge des zugesetzten Komplements abhängt. Danach ist es wohl erlaubt, die Lyse als einen Fermentprozeß anzusehen; diese Betrachtungsweise hilft uns aber nicht viel, solange wir die Bedeutung der vier Faktoren (Ambozeptor und vier Komponenten des Komplements) bei diesem Prozeß nicht genauer bestimmen können und das Wesen der fermentativen Prozesse uns auch noch unbekannt ist.

Die Bindung des Komplements ist also unabhängig von seiner Wirkung; sie geschieht an fein verteilte Körper verschiedener Art, wie Tierkohle, Kieselguhr, Hefezellen, besonders aber an Präzipitate, die durch eine spezifische Präzipitinreaktion eben entstehen. Ob es einfach die Art und Ausdehnung der Oberflächen ist, die bewirkt, daß diese Bindung im einen Fall rascher und vollständiger vor sich geht als im anderen, das Wesentliche aber eine kolloidale Adsorption nicht spezifischer Art sei, oder ob wir zwischen der einfachen kolloidalen Adsorption und der Bindung durch die Präzipitogen-Präzipitinkomplexe und die mit Ambozeptor beladenen Zellen oder ihren Resten (den „Schatten" der gelösten Blutkörperchen und Bakterien) zu unterscheiden haben, steht noch dahin. Wie Bordet und Gengou gezeigt haben, scheinen alle Reaktionen zwischen Antigen und Antikörper, wenn sie in Gegenwart von Komplement vor sich gehen, eine Absorption des Komplementes nach sich zu ziehen. So wird das Verschwinden des Komplements (die Komplementbindung), die an dem Ausbleiben der Hämolyse sensibilisierter Blutkörperchen nach Zusatz des mit frischem Serum versetzten Gemisches von Antigen und Antikörper erkannt wird, zu einem Reagenz, das häufig feiner ist als die unmittelbare Beobachtung einer Agglutination oder Präzipitation oder sonstigen Antikörperwirkung. Ob es immer nur eine Begleiterscheinung von solchen ist, oder ob es Antikörper gibt, deren einzige Wirkungsweise in dieser Komplementbindung bei ihrer Vereinigung mit dem Antigen besteht,

ist unbekannt; solche werden nach Neufeld als „Bordetsche Antikörper“ bezeichnet, obgleich Bordet selbst sie nicht als vorhanden anerkennt.

ζ) Zytotoxine und Proteolytische Antikörper. Wenn andere Zellen als Bakterien oder Erythrozyten zur Impfung benützt werden, so ist es viel schwieriger, das Auftreten zytotoxischer Antikörper zu erkennen, weil eine der Bakteriolyse und Hämolyse entsprechende Erscheinung nicht zu beobachten ist; an eigenbeweglichen Zellen (Flimmerepithel, Spermatozoen) kann man Lähmung beobachten und aus Versuchen an solchen ergibt sich, daß die Zytotoxine wie die Lysine aus Ambozeptor und Komplement zusammengesetzt scheinen. Die Wirkung anderer zytotoxischer Sera kann nur aus der Giftwirkung auf die Organe mit ihnen geimpfter Tiere erschlossen werden, was die Schlüsse aus den Versuchen sehr erschwert, auch deshalb, weil Organ- und Artspezifität dieser Sera schwer zu trennen sind (vgl. oben 6 A b zum Schluß). So ist es auch noch nicht entschieden, wie häufig die Ausnahmen sind von dem früher aufgestellten Satze, daß nur art- (oder doch körper-) fremde Substanzen als Antigen wirken können, und ob dieser überhaupt für andere als die eigentlichen Blutbestandteile gilt. Diese Frage ist sehr wichtig, weil unter der Annahme der Bildung von Zytotoxin gegen Organe des eigenen Körpers viele Krankheitszustände als ein auf eine einmalige akute Schädigung eines Organs folgender Circulus vitiosus gedeutet werden könnten.

Bei der Bakteriolyse werden öfters die giftigen Endotoxine gelöst und wirksam gemacht; man hat sich vorgestellt, daß ähnlich auch aus anderen Zellen durch Zytotoxin Giftstoffe freigemacht oder durch eine fermentartige Wirkung des Komplements unter Vermittelung des spezifischen Ambozeptors aus dem Protoplasma abgespalten werden. Wolff-Eisner und Weichardt besonders haben diese noch sehr hypothetische Anschauung ausgebaut, deren Tragweite für die Pathogenese sehr groß wäre, wenn sie sich bestätigte. Vgl. unten 8c.

η) Schutzfermente. Neuerdings hat Abderhalden gefunden, daß bei Einführung irgendwelcher, durch Fermente zerlegbarer, ganz normalerweise im Blutplasma nicht vorhandener Stoffe in den Kreislauf, sehr bald das Serum fermentative Wirkung für diese Stoffe gewinnt. Diese sehr thermolabilen Serumfermente zeigen Aehnlichkeit mit dem Komplement und den Hämolysinen; zum Unterschied von diesen treten sie viel rascher im Blute auf, als die spezifischen Immunkörper nach der ersten und auch nach wiederholten Einimpfungen und sind nicht so streng spezifisch eingestellt; besonders werden sie auch gegenüber Stoffen von relativ einfachem Bau (Zuckerarten, Peptone) gebildet, mit denen eine Hervorrufung von Antikörpern im Sinne der Seitenkettentheorie nicht gelingt. Abderhalden nennt sie Schutzfermente des Serums. Seine Auffassung ihrer physiologischen Bedeutung berührt sich eng mit Ehrlichs Seitenkettentheorie; ihre Abgrenzung gegenüber den eben besprochenen proteolytischen Antikörpern ist schwierig, besonders weil sie gegenüber dem Eiweiß einzelner Organe doch auch wieder mit streng spezifischer Wirkung beobachtet werden.

6 A d) Opsonin und Bakteriotropin. A. E. Wright hat 1902 gezeigt, daß frisches Serum, wie es nach Buchner auf einige Bakterienarten lytisch wirkt, andere ohne direkt sichtbare Veränderung derart beeinflußt, daß sie nun von den Leukozyten gefressen werden, was ohne Serumwirkung nicht geschieht. Die wirksame, thermolabile Substanz, die er Opsonin nannte, wird dabei von den Bakterien gebunden; durch Impfungen wird die opsonische Kraft des Serums spezifisch für die eingeführten Bakterien vermehrt. Weitere Untersuchungen lehrten, daß die Opsonierung durch Zusammenwirken spezifischer Ambozeptoren und des Komplements geschieht; durch Impfung mit Erythrozyten werden spezifische Hämopsonine erzeugt. Schon vorher hatte Denys gezeigt und Neufeld hat es zur Anerkennung gebracht, daß im Immunserum gegen Kokkenarten (Streptokokken und Pneumokokken) das wirksame ebenfalls eine die Phagozytose bedingende, durch die Bakterien gebundene Substanz ist, die aber höhere Erhitzung (bis zu 70°) verträgt, als das Opsonin und ohne Komplement wirksam ist: Bakteriotropin, das in seinen weiteren Eigenschaften dem Agglutinin gleicht.

Die Opsonierung müssen wir uns als eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Bakterien vorstellen; Neufeld vermutet in ihr eine unvollständige Bakteriolyse, es ist aber wahrscheinlich, daß verschiedenartige Prozesse die gleiche Wirkung haben können, nämlich die Bakterien besser aufnahmefähig in die Phagozyten zu machen. Mit der Opsonierung ist eine Schädigung der Bakterien nicht notwendig verbunden, sie erfolgt erst nach der Phagozytose, aber dasselbe Serum kann opsonisch und unmittelbar bakterizid wirken. Ob Opsonin und Bakteriolysin, Agglutinin und Bakteriotropin teilweise identisch sind, d. h. ob dieselbe Substanz, zwei von diesen Wirkungen hervorruft, ist experimentell deshalb schwer zu entscheiden, weil es verschiedene Bakterienarten sind, die sich am besten zu exakten, messenden Versuchen über die eine und andere dieser

Serumwirkungen eignen. Ein vollständiger Parallelismus besteht jedenfalls nicht; aber weil wir uns jede dieser sogenannten spezifischen Substanzen wie ein Agglutinin als ein Gemisch vorstellen müssen (oben 6 A a α), ist die Annahme einer teilweisen Identität nicht zu widerlegen.

6 A e) Anaphylaxie, Ueberempfindlichkeit, Allergie. α) Ueberempfindlichkeit im weitesten Sinn. Schon die ersten Untersuchungen über die Immunisierung gegen Toxine führten zu dem Begriff der Ueberempfindlichkeit: es zeigte sich nämlich, daß bei Versuchstieren, die schon deutliche antitoxische Immunität gewonnen hatten, zuweilen wieder eine besonders große, bei der Weiterbehandlung sich steigernde Empfindlichkeit gegen sehr kleine Toxingaben eintritt, und zwar obwohl im Blutserum dieser Tiere viel mehr Antitoxin vorhanden ist, als genügt, um andere Tiere passiv gegen die gleiche Toxinmenge zu immunisieren, die ihnen selbst den Tod bringen kann. Das Wesen dieser Toxinüberempfindlichkeit ist noch völlig unaufgeklärt. Dann beobachtete Ch. Richet 1902 bei Versuchen mit Toxalbuminen, die er aus verschiedenen Seetieren gewann und nach der Wirkungsart als Kongestine bezeichnete, daß Hunde bei wiederholter Einführung dieser Gifte viel heftigere und rascher einsetzende Symptome zeigten, als bei der ersten, gleichen oder sogar wesentlich größeren Gabe. Er benannte den Zustand, in den sie durch diese erste Gabe versetzt werden, als Anaphylaxie, was das Gegenteil von Immunität, eine spezifische Ueberempfindlichkeit bezeichnen soll. Diese Beobachtungen lassen sich nicht nur bei Einspritzung (parenteraler Zufuhr) des Giftes, sondern auch bei wiederholter Verfütterung von etwas größeren Giftmengen machen: alimentäre Anaphylaxie. Im folgenden Jahre zeigte Arthus in Kaninchenversuchen, daß auch an und für sich ganz ungiftige Eiweißkörper (Serumeiweiß, Eieralbumin u. a.) bei wiederholter Einführung Nekrosen an der Impfstelle — lokale Anaphylaxie — und seltener bestimmte Allgemeinsymptome hervorrufen. Zur gleichen Zeit zeigten v. Pirquet und Schick, daß die sogenannte Serumkrankheit, die bei der Behandlung mit Diphtherieantitoxin öfters auftritt und üble Zufälle, die nach Transfusion artfremden Blutes beobachtet waren, die gleiche Ursache in der parenteralen Einführung artfremder Eiweißkörper haben, und daß für das Auftreten, die Art und die Schwere der Symptome nicht nur die Menge der früher und erneut zugeführten Fremdstoffe, sondern besonders auch das Zeitintervall zwischen der früheren und der neuen Impfung maßgebend sind. Sie zeigten, daß nach einer einzigen, aber massigen Einführung des Fremdstoffs die Krankheitserscheinungen erst nach dem 7. Tag eintreten und machten es höchst wahrscheinlich, daß die erhöhte Empfindlichkeit erst einsetzt zwischen dem 7. und 12. Tag nach der ersten Impfung, also zur gleichen Zeit, in der Immunkörper auftreten, daß die „sofortige Reaktion“ und die heftigsten Symptome bei der Wiederimpfung dann eintreten, wenn Antikörper gegen das fremde Eiweiß im Kreislauf vorhanden sind, daß endlich eine erhöhte Empfindlichkeit und „beschleunigte Reaktion“ so lange zurückbleibt, als der Organismus durch zelluläre Immunität befähigt bleibt, rascher und mehr Antikörper zu bilden, als ein nicht vorbehandelter, daß also höchst wahrscheinlich die Krankheitserscheinungen ausgelöst würden durch das Zusammentreffen des Antigens mit einem spezifischen Antikörper. Die veränderte Reaktionsweise nach einer Vorbehandlung, gleichviel, ob sie in schwächeren oder heftigeren Krankheitsäußerungen sich zeigt, bezeichnen sie als allergische Reaktion und den Zustand, der sie bedingt, als Allergie.

β) Anaphylaxieversuche am Meerschwein. Nach diesen Erfahrungen erst zeigte sich, daß das Meerschweinchen das weitaus geeignetste Tier zu Untersuchungen über die Anaphylaxie ist, so daß die weiteren Erfahrungen sich hauptsächlich auf Versuche an ihm stützen. Es ist nämlich durch eine einmalige Impfung mit minimalen Mengen (bis zu Tausendstel Milligramm herab) reiner Eiweißkörper zu sensibilisieren, so daß nach 5 bis 12 Tagen die Anaphylaxie eintritt und in dieser sind durch intravenöse Zufuhr der gleichen Eiweißkörper in nur wenig größerer Dosis charakteristische Erscheinungen des anaphylaktischen Schocks auszulösen; die Symptome sind je nach der Heftigkeit (die von dem Grad der Sensibilisierung, der Größe der auslösenden Dosis und der Art ihrer Zuführung abhängt) sehr verschieden: sofortiger Tod durch Atemstillstand infolge Bronchialmuskelkrampf und Lungenblähung; Krämpfe mit obigen Symptomen, Fallen der Körpertemperatur und Verlust der Blutgerinnbarkeit; in den leichtesten Fällen Erregung der vom Sympathicus versorgten Muskelsysteme und Temperaturerhöhung. Die Spezifität des Anaphylaxieversuchs ist ebenso groß wie die der Agglutinine und anderen Antikörper; die Organspezifität und die Allergie gegen art-, ja körpereigene Organsubstanz läßt sich am besten durch ihn zeigen.

γ) Passive Anaphylaxie. Da nach v. Pirquets Vorstellung die Anaphylaxie auf dem Vorhandensein eines Antikörpers beruht, so muß durch Einimpfung des Serums eines mit Eiweißkörpern behan-

delten Tieres sich passive Anaphylaxie entsprechend der passiven Immunität gegen Toxin erzeugen lassen. In der Tat gelingt dies bei den empfindlichen Meerschweinchen, und zwar am besten, wenn man als Lieferanten des antikörperhaltigen Serums das weniger empfindliche, aber mehrfach mit dem Antigen geimpfte Kaninchen wählt. Parallelität mit dem Präzipitingehalt eines solchen Antieiweißserums, wie v. Pirquet und Schick vermutet hatten, läßt sich in solchen, die Anaphylaxie übertragenden Seren nicht erweisen; man nimmt deshalb besondere anaphylaktische Reaktionskörper als neue Klasse der Antikörper an. Eine Besonderheit dieser Art übertragener Allergie ist es, daß die veränderte Reaktionsweise nicht sofort nach Einführung des antikörperhaltigen Serums eintritt, sondern erst etwa 24 Stunden später; worauf das beruht, ist noch vollkommen unbekannt.

δ) Antianaphylaxie. Nach Ablauf eines anaphylaktischen Schocks läßt sich ein solcher durch erneute Impfung mit dem Antigen, auch in beliebig großer Gabe, nicht wieder auslösen. Man hat diesen Zustand der Unempfindlichkeit bei einem sensibilisierten Tier Antianaphylaxie genannt. Er ist weder eine Rückkehr zur Norm, noch eine Immunisierung, denn er tritt sehr rasch ein und endet, spätestens nach einem Monat, mit der Rückkehr zur Anaphylaxie; vielleicht beruht er auf einer Absättigung des anaphylaktischen Reaktionskörpers. Zum Zustandekommen der Antianaphylaxie ist es nicht erforderlich, daß ein Schock eintrat. Darauf beruht es, daß durch wiederholte Zufuhr des Antigens vor Eintritt der Anaphylaxie (im präanaphylaktischen Stadium), dieser immer wieder hinausgezögert und daß durch langsame Zuführung des Antigens, auch bei einem sensibilisierten Tier, der Schock vermieden werden kann. Beides ist von großer praktischer Bedeutung, auch zur Vermeidung anaphylaktischer Zufälle beim Menschen.

ε) Anaphylatoxin. Zur Erklärung der Anaphylaxie wurde die Hypothese aufgestellt, daß durch Einwirkung des Komplements auf Eiweißkörper unter Vermittlung eines spezifischen Antikörpers giftige Abbauprodukte entständen, die den Schock auslösten; für diese Annahme sprach auch die Aehnlichkeit der Symptome des anaphylaktischen Anfalls mit der Peptonvergiftung. Friedberger hat diesen Vorgang im Glase nachzuahmen versucht und frisches Meerschweinserum auf Eiweißpräzipitate wirken lassen und hat damit ein lösliches Gift dargestellt, das beim Meerschwein einen charakteristischen Schock auslöst — Anaphylatoxin. Ein immer gleichwirkendes Gift läßt sich aus den verschiedensten Eiweißsubstanzen, auch aus pathogenen Bakterien gewinnen. Das Wesen des Vorgangs ist aber völlig unaufgeklärt, denn entgegen der Annahme, daß zur Bildung des Gifts 3 Komponenten: Antigen, Antikörper und Komplement nötig seien, hat sich ergeben, daß unter Umständen jeder einzelne von diesen auch fehlen kann. Ein gleichwirkendes Gift entsteht nämlich auch 1. bei Digestion von spezifischem Eiweißpräzipitat ohne Komplement, 2. bei Digestion von Bakterien oder anderen Zellen mit frischem Serum, das spezifische Antikörper nicht enthält und 3. bei Digestion von stark adsorbierenden Stoffen, wie Kaolin oder Agar-Agar mit dem frischen Serum allein. In welchem Maße die Versuche in dieser Hinsicht zuverlässig sind, oder ob sie sich doch so deuten lassen, daß jene 3 Faktoren wirksam seien (z. B. „Normalambozeptoren" des Meerschweinserums, Eiweißgehalt des Agar-Agar), darüber sind die Erörterungen noch nicht geschlossen.

6 A f) Antifermente. Wenn enzymhaltige Lösungen zur Impfung eines Tieres verwendet werden, erhält sein Serum die Eigenschaft, bei Mischung mit der Fermentlösung die Fermentwirkung zu hemmen, und zwar in spezifischer Weise nur die des zur Impfung verwendeten Enzyms. Diese Spezifität bezieht sich nicht nur auf die Wirkungsart des Enzyms, also ob dies ein Lab (Kasease), oder ein Pepsin oder Diastase ist, sondern auch auf seine Herkunft: das Antiferment gegen ein Lab aus Säugetiermagen hemmt nicht die kaseïnfällende Wirkung von Pflanzensäften und umgekehrt. Ob diese Antifermente auf einen der vorgenannten Antikörper zurückzuführen sind, etwa auf Präzipitation des Ferments oder auf seine Adsorption an ein Präzipitat, ist unbekannt.

B. Vorstellungen über das Wesen der Antikörperreaktionen.

Die wesentliche Eigentümlichkeit der besprochenen Antikörperreaktionen ist, daß sie streng spezifisch sind. Und zwar bedeutet das im Sinne der Seitenkettentheorie noch etwas anderes, als sonst in Chemie und klinischer Diagnostik, nämlich unter bestimmten Bedingungen eindeutige Reaktionen; hier bedeutet spezifisch, daß das eine Reagens entstanden sei nur unter Einwirkung des anderen, woraus folgt, daß die Reaktion unter allen Umständen eindeutig sein müsse. Erweist sie sich einmal anders, so schließt man, daß entweder ein Beobachtungsfehler (Aehnlichkeit zweier im Grunde verschiedener Reaktionen) oder daß in zwei Substanzen verschiedener Herkunft doch derselbe spezifische Faktor, die gleiche chemische Struktur, vorliege. Der Haupteinwand gegen die Seitenkettentheorie stützt

sich daher auf Beobachtungen, die dieser Regel, daß Antigen und Substrat der Antikörperreaktion identisch seien, zu widersprechen scheinen. Zuweilen ist nämlich zu beobachten, daß spezifisch mit gewissen Stoffen reagierende Antikörper hervorgerufen werden können durch Einimpfung anderer Substanzen, mit denen sie nicht reagieren. Bisher haben sich alle derartigen Angaben auf quantitative Unterschiede zurückführen lassen, nämlich darauf, daß der lebende Organismus mit seiner Antikörperbildung ein feineres Reagens auf das betreffende Antigen ist als unsere Antikörperproben in vitro, bei denen der erwartete Effekt durch Begleitumstände unterdrückt werden kann und deshalb Spuren des Antigens oft nicht nachweisbar sind.

Diese Vorstellung von der strengen Spezifität bringt die andere mit sich, daß es sich um eigentlich chemische Reaktionen handle, bedingt durch die chemische Struktur von Antigen und Antikörper, die zueinander paßten, wie der Schlüssel zum Schloß. Demgegenüber steht die Anschauung, daß es sich im wesentlichen um Kolloidreaktionen handle, bei denen nicht die innere chemische Struktur, sondern die Quantitätsverhältnisse und die durch mannigfache andere Umstände mitbestimmte elektrische Ladung und Größe der Teilchen für die Spezifität des Reaktionsverlaufs entscheidend seien. In der Tat sind alle Antigene und Antikörper, die wir bisher kennen, Kolloide oder untrennbar mit Kolloidsubstanzen verbunden, und in der Tat sind die beobachteten Reaktionen teils sichere Kolloidreaktionen, wie die Agglutination und Präzipitation, teils lassen sie sich auch als solche deuten, wie die Neutralisierung des Toxins durch Antitoxin. Es ist auch, insbesondere Landsteiner, gelungen, den Eintritt und den Verlauf solcher Reaktionen, z. B. spezifische Agglutination oder Hämolyse und ihre Hemmungen, durch Kombination bekannter und nicht im oben ausgeführten Sinne spezifischer Kolloide nachzuahmen, also gewissermaßen kolloide Modelle der spezifischen Reaktionen zu konstruieren. Aber eine Erklärung der strengen Spezifität dieser Reaktionen ist auf diesem Wege noch nicht gegeben worden, wie es die Seitenkettentheorie doch einigermaßen leistet.

Eine Entscheidung in diesen Fragen hat man mit den Methoden der physikalischen Chemie, insbesondere durch Beobachtung des Reaktionsverlaufs zu gewinnen gesucht. Arrhenius und Madsen glaubten auf diesem Wege die Neutralisierung des Tetanolysins (des hämolytischen Faktors im Tetanusgift, der vermutlich zu unterscheiden ist vom krampferregenden Tetanoneurotoxin) durch das Antitoxin als analog der Neutralisierung einer schwachen Base durch eine schwache Säure, die Bindung des Agglutinins an die Bakterien als Anreicherung in einem Lösungsmittel mit Bildung größerer Moleküle deuten und berechnen zu können. Von anderer Seite ist gezeigt worden, daß sich diese Beobachtungen aber ebenso gut auch als Adsorption und andere Kolloidreaktionen rechnerisch darstellen lassen. Wie wir oben (insbesondere 6 A a und c) gesehen haben, handelt es sich bei den zu beobachtenden Vorgängen fast immer um die Endglieder einer Reihe miteinander verketteter Reaktionen und um eine Mehrzahl reagierender Körper, die teils neben-, teils nacheinander in die Reaktionen eintreten. Es ist verständlich, daß der zeitliche Ablauf und die Gleichgewichtszustände in so verwickelten Systemen immer mehrfacher Deutung fähig sind und daher ist es kaum zu erhoffen, daß die messenden Untersuchungen, so sehr ihre Vervielfältigung auch erwünscht ist, so bald eine Entscheidung bringen werden über das Wesen der einzelnen Immunitätsreaktionen.

C. Zelluläre Immunität.

Den bisher besprochenen, im Serum gelösten Antikörpern, gleichsam der humoralen Immunität pflegt man die zelluläre Immunität gegenüberzustellen. Insbesondere tut das die Schule Metschnikoffs, die darunter vor allem die Fähigkeiten der weißen Blutkörperchen als Phagozyten und als Produzenten der Antikörper versteht.

6 C a) Phagozytenlehre. Die Bedeutung der Leukozyten, durch Phagozytose Mikroparasiten und auch andere, leblose, aber nicht indifferente Teilchen beiseite zu schaffen und durch intrazelluläre Verdauung unschädlich zu machen, ist sicher sehr groß. Sie darf nur nicht überschätzt werden durch Uebersehen der zwei Umstände: erstlich, daß die Leukozyten gerade den virulenten Bakterien gegenüber nur unter Mitwirkung von Serumstoffen (6 A d) in Tätigkeit treten und zweitens, daß die Wanderzellen nicht die einzigen Phagozyten sind, sondern auch fixe Zellen, insbesondere Endothelien eine noch wenig erforschte, aber vermutlich sehr bedeutsame Rolle dabei spielen. Der zweite Teil der Metschnikoffschen Phagozytenlehre, daß die Leukozyten auch die einzigen Produzenten des Alexins (= Komplement) und vermutlich auch aller spezifischen Antikörper seien, ist aber widerlegt worden. Einige der älteren Beweise dafür sind so zu deuten, daß die Leukozyten wohl bakterizide Stoffe und eiweißverdauende Fermente enthalten und auch ausscheiden können, daß diese aber von den spezifischen Antikörpern und dem Komplement ver-

schieden seien. Eine verdauende Wirkung der Leukozyten ohne vorhergehende Phagozytose ist insbesondere gegenüber Milzbrandbazillen von Gruber und seinen Schülern beobachtet worden, ebenso eine hier einzureihende bakterizide Wirkung der Blutplättchen (Plakanthrakozidin). Neuerdings hat Weil ähnliche Beobachtungen an anderen Bakterienarten gemacht und bezeichnet die Wirkung der Leukozytensekrete als Aphagozidie.

6 C b) Bildungsstätten der Antikörper. Die humoralen Antikörper müssen selbstverständlich Produkte von irgendwelchen Zellen sein und in diesem Sinne kann man als zelluläre Immunität die Fähigkeit zur Bildung der Antikörper verstehen, die im einmal immunisierten Organismus sehr lange in gesteigertem Maße erhalten bleibt (s. 5 d α, 6 A e α). Nach einer älteren, u. a. von R. Pfeiffer vertretenen Anschauung sollen die hämatopoetischen Organe und insbesondere die Milz die spezifischen Antikörper bilden; sie sind aber keinesfalls ihre einzigen Bildungsstätten, wie unter anderem Versuche nach Milzexstirpation lehren. Nach einer lokalisierten Infektion einer serösen Höhle und späteren Erzeugung eines Exsudats in dieser durch andere Mittel fand man dies Exsudat reicher an Antistoffen als das Blut, während in nicht vorbehandelten Höhlen es umgekehrt ist; ebenso hat man am Auge eine lokalisierte Antikörperproduktion beobachten können. Danach scheint das Bindegewebe oder die Endothelien aller Organe zur Antikörperbildung befähigt zu sein und die Sonderstellung der Milz beruht vielleicht nur darauf, daß in ihr die in die Blutbahn eingeführten Bakterien zunächst abgefangen werden und deshalb hier am stärksten die Antikörperbildung anregen.

6 C c) Gewebsimmunität. Nach Ablauf mancher Infektionskrankheiten bleiben Zustände zurück, bei denen die (für andere Individuen) infektiösen (virulenten) Erreger in einzelnen Organen auf der Schleimhaut weiterwuchern, ohne wesentliche Krankheitssymptome hervorzurufen (s. unter 9). Weil dabei auch der Gehalt des Blutes an Antikörpern sehr gering werden kann, nimmt man an, daß sich hier eine lokale Gewebsimmunität ausgebildet habe. Diese kann in einer Bildung schützender Antikörper bestehen, die aber nicht in den Kreislauf gelangen, doch ist das bisher nur in seltenen Fällen nachgewiesen. Sie kann aber auch in einer relativen Unempfindlichkeit der Zellen gegen die Gifte der Mikroparasiten begründet sein. Eine solche angeborene Gewebsimmunität ist neuerdings für die Ratte nachgewiesen worden: sie ist mehr als 100 mal weniger empfindlich gegen Diphtherietoxin als Kaninchen und Meerschweinchen. In ihrem Blut ist kein Antitoxin nachzuweisen; Einspritzung von Diphtherietoxin in das Gewebe macht bei ihr auch keine örtliche Schädigung in Konzentrationen, die bei jenen ausgedehnte Nekrosen hervorrufen.

7. Verhalten der Infektionserreger gegenüber den Schutzstoffen. 7 a) Bakterien. Wie unter 3 ausgeführt, sind Immunität und Virulenz der Mikroparasiten korrelative Begriffe, die einen bestimmten Sinn nur durch ihre Beziehung aufeinander erhalten. Ebenso ist aber auch die Bedeutung der einzelnen Immunitätsformen nur zu verstehen, wenn man die Eigenschaften der pathogenen Mikroorganismen, ihre Schutz- und Angriffswaffen und ihre Variabilität in bezug auf diese, genau kennt.

α) Begriff der Virulenz oder Infektiosität. Aggressintheorie. Kruse hat die Eigenschaft, in einen anderen Organismus einzudringen und sich dort zu vermehren, als Infektiosität bezeichnet und diesen Terminus an Stelle des von der Vorstellung der Giftwirkung abgeleiteten und daher anders gefärbten älteren Ausdrucks Virulenz zu setzen versucht. Er hat verschiedene Stufen der Infektiosität unterschieden nach dem Verlauf und den erforderlichen Impfmengen, wenn im Tierversuch durch subkutane Impfung eine Infektion hervorgerufen wird. Bail hat die eben bezeichnete Eigenschaft noch schärfer gefaßt als anscheinende Ausnahme von einem Gesetz der „Undurchdringlichkeit der lebenden Substanz" und sie, die in ihrem Wesen zu untersuchen sei, als die Aggressivität bezeichnet. Insbesondere hat er untersucht, ob sich von den aggressiven Bakterien produzierte Stoffe nachweisen ließen, die die Infektiosität bedingen und die nicht an und für sich giftig (Toxine oder Endotoxine) zu sein brauchten und glaubt solche, die Aggressine, nachgewiesen zu haben. Er fand sie in Exsudaten, die bei der lokalen Bakterieninfektion sich bilden und definiert sie als Stoffe, die von den Bakterien unter den Bedingungen des parasitischen Lebens gebildet werden und, ohne giftig zu sein, die Abwehrkräfte lahm legen. Von anderer Seite sind ähnliche die Infektion befördernde Stoffe durch schonende Extraktion von Bakterienkulturen bereitet worden (künstliche Aggressine) und wird es bestritten, daß die Bailschen Aggressine ganz ungiftig, also von den Toxinen und Endotoxinen wesensverschieden seien.

Bail unterscheidet nach ihrem Verhalten gegenüber Tieren 5 verschiedene Gruppen von Bakterien: 1. reine Saprophyten, die als Parasiten nur in den Nah-

rungsstoffe oder Sekrete enthaltenden Körperhöhlen oder in völlig totem Gewebe zu existieren vermögen. 2. Nekroparasiten, die ebenfalls nur in totem oder schwer geschädigtem Gewebe sich ansiedeln können, aber hier durch Bildung starker Gifte die Bedingungen für ihre weitere Vermehrung und Ausbreitung schaffen: der Prototyp ist der Tetanusbazillus und auch der Diphtheriebazillus rechnet noch hierher, also die typischen Produzenten von Toxin. 3. Halbparasiten, die in den Körpersäften sich zu vermehren vermögen, aber erst, nachdem die Faktoren der Resistenz in diesen beseitigt sind; und zwar kann dies geschehen durch Stoffe aus toten gleichartigen Bakterien, so daß die Bakterienmenge beim Eindringen in die Gewebe für den Erfolg entscheidend ist: Prototyp Typhusbazillus und (im Tierexperiment) Choleravibrio. 4. Vollparasiten, die in den Körpersäften auch in geringer Zahl eingeführt ihre Existenzbedingung finden, weil das einzelne Bakterium im eigentlichen Sinne aggressiv ist: Milzbrandbazillen, Pestbazillen, Streptokokken. 5. Gewebsparasiten, die in den Körpersäften nicht, aber innerhalb von Zellen oder Geweben ihre Lebensbedingungen finden: Tuberkelbazillus, Actinomyces (Strahlenpilz) u. a. Diese Gruppen umfassen besser als Kruses Stufen alle bei der Spontaninfektion auftretenden Erscheinungen, aber sie sind doch nur ein halb gelungener Versuch, die große Mannigfaltigkeit der Einzelfälle zu umfassen und zu gliedern; die einzelnen Gruppen sind durch Uebergänge miteinander verbunden, dieselbe Bakterienart gehört nicht nur gegenüber verschiedenen Tierarten zu verschiedenen Gruppen, sondern kann öfters auch für eine und dieselbe Tierart in allen Zwischenstufen von einer zur anderen Gruppe vorkommen; und endlich sind die Gewebsparasiten, die untereinander ebenfalls große Unterschiede der Infektiosität aufweisen, in Bails Theorie der Aggressivität kaum berücksichtigt.

β) Angriffs- und Verteidigungsmittel der infektiösen Bakterien. Virulente und nichtvirulente Stämme der gleichen Bakterienart zeigen öfters morphologische, oder auch in ihren Kulturen merkliche biologische Unterschiede; noch häufiger sind diese zwischen den im Tier gewachsenen, den tierischen Bakterien (Bail, Weil), und den Kulturbakterien festzustellen. Unter den morphologischen Abänderungen ist die Ausbildung einer Schleimkapsel, d. h. einer Verschleimung der äußersten Membranschichten und damit zusammenhängende Abänderungen in der Gruppierung, der Größe und der Färbbarkeit am häufigsten zu beobachten. Während diese Verschleimung in manchen Fällen als eine direkte Wirkung der Körpersäfte und durch sie bedingte Schädigung der Bakterienzelle erscheint, so in anderen als ein unter besonders günstigen Ernährungsbedingungen ausgebildetes Schutzorgan. Jedenfalls beruht die Schleimkapselbildung auf Wirkungen oder Reizen, die die Körpersäfte ausüben und sie erhöht meist die Widerstandskraft des Bakterienindividuums, auch wenn es degeneriert erscheint.

Als Hauptfaktoren der Resistenz haben wir die bakteriolytische Serumwirkung und die Phagozytose kennen gelernt und als ein (Hieb mit Gegenhieb parierendes) Verteidigungsmittel der Bakterien die Bildung von Giften, die die Entzündung in ihrem Ablauf stören und damit jene fernhalten. Diese Wirkung haben nicht nur die Toxine der Nekroparasiten, sondern auch die Endotoxine (im weitesten Sinne) vieler Halbparasiten. Reine Verteidigungsmittel der Bakterien sind folgende: Widerstandsfähigkeit gegen die Serumbakteriolyse, die der Mehrzahl der Vollparasiten zukommt. Die klassischen Objekte zur Beobachtung der Bakteriolyse und bakteriziden Serumwirkung sind die „Halbparasiten“ Choleravibrio und Typhusbazillus. Die Schleimbildung, in manchen Fällen hervorgerufen durch die Lysine, scheint gleichwohl ein Schutzmittel gegen die völlige Vernichtung der Zelle zu sein. Im übrigen ist uns das Wesen der Serumfestigkeit nicht bekannt. Mannigfaltiger ist die Verteidigung gegen die Phagozytose: erstlich ebenfalls die Bildung der Schleimkapsel; zweitens das Ausbleiben der Opsoninwirkung, besonders bei hochvirulenten Kokkenarten, die aber wohl durch spezifisches Bakteriotropin beeinflußt werden. In einem Fall, bei den virulenten Pneumokokken, wird die Bindung des Opsonins verhindert durch die Sekretion einer Substanz, die ihr Entdecker Rosenow als Virulin bezeichnet hat und die spezifisch nur Pneumokokken vor der Opsonierung schützt. Andere Bakterien, so besonders Staphylokokken, produzieren auf Leukozyten wirkende, sonst kaum giftige Toxine, die Leukozidine, die diese lähmen und fernhalten. Und endlich gehört zu den Schutzmitteln gegen die Vernichtung durch die Phagozytose auch die Fähigkeit, innerhalb der Phagozyten zu leben, sich zu vermehren und diese Zellen von innen heraus zu vernichten. Manche Bakterienarten, z. B. die Gonokokken, die diese Fähigkeit besitzen, scheinen dem intrazellulären Parasitismus derart angepaßt zu sein, daß sie gegen die Lysine und die Opsonine des Serums keine besonderen Abwehrmittel besitzen und deshalb durch die Opsonierung und Phagozytose erst unter optimale Lebensbedingungen geraten. Sie bilden damit einen Uebergang

zu den Gewebsparasiten. Unter diesen zeichnen sich die Tuberkelbazillen durch ihre große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen aus, die sie augenscheinlich auch gegen die Zellenzyme schützt.

Allen Säfte-, Zell- und Gewebsparasiten muß die Fähigkeit zukommen, Nahrungsstoffe im Wettbewerb mit den Körperzellen bezw. dem Zellprotoplasma zu binden und zu assimilieren. P. Ehrlich hat ausgeführt, daß geringe Unterschiede in den Aviditäten dafür ausschlaggebend sein können, ob ihnen dies gelingt oder nicht, und daß es auf solchen Unterschieden, die sowohl bei den Wirtstieren, wie bei den Mikroparasiten vorkommen, beruhen kann, warum eine Tierart für Infektion empfänglich ist und eine andere nicht oder umgekehrt ein Stamm infektiös ist und der andere nicht.

γ) Variabilität der Bakterien. Die Bakterien sind in ihren morphologischen und biologischen Eigenschaften sehr abhängig von dem Nährboden und den physikalischen Bedingungen der Züchtung. Die so gewonnenen Eigentümlichkeiten werden zum Teil unter anderen Kulturbedingungen rasch wieder verloren, zum Teil lange bewahrt. Als ein Ausdruck dieser Variabilität ist auch die Bildung der „tierischen Bazillen" und die Entstehung hochinfektiöser Stämme bei der Tierpassage, die Steigerung der Virulenz für einzelne Tiergattungen aufzufassen; zugleich ist es eine Anpassung, ebenso wie die Bildung zuckerzersetzender Enzyme, die öfters neu auftritt auf Nährboden, die eben die betreffende Zuckerart enthalten. Diese neue Fermentproduktion und auch morphologische Abänderungen, wie Schleimkapselbildung, können anscheinend plötzlich auftreten, und werden dann als Mutation bezeichnet, oder sie werden in anscheinend allmählicher Umbildung erworben. Dabei ist zu beachten, daß die Ausdrücke Mutation und Variation und die Erfahrungen an höheren Organismen nicht ohne Begriffsänderung auf die Bakterien übertragen werden dürfen, weil wir bei diesen eine geschlechtliche Fortpflanzung überhaupt nicht kennen und Generationen im eigentlichen Sinn gar nicht unterscheiden können, und weil wir lebende Individuen auch nur für Momente isolieren und deshalb nicht sehen können, ob die Mutation tatsächlich plötzlich an einzelnen Zellen aufgetreten ist. Diese Variabilität ist ein wesentlicher Faktor der Infektiosität: so beruhen die Unterschiede in der Virulenz verschiedener Milzbrandbazillenstämme darauf, wie rasch nach der Verimpfung in den Tierkörper die Bildung von Schleimkapseln einsetzt, die all diesen Stämmen in der Kultur in vitro abgehen; bei einem Schleimbazillus der Friedländergruppe dagegen treten plötzliche Aenderungen der Virulenz auch in den künstlichen Kulturen ein, gleichzeitig mit dem Verlust oder Wiederauftreten stark ausgebildeter Schleimkapseln.

7b) Fadenpilze und Protozoen. Die bei Warmblütern parasitierenden Fadenpilze gehören zu den Gewebsparasiten. In den Eigenschaften, die ihre Infektiosität bedingen, passen sie durchaus in den Rahmen dessen, das von den Bakterien gesagt wurde. Anders die Protozoen als Infektionserreger, die neben gemeinsamem auch Besonderheiten aufweisen, die bei den bakteriellen Infektionen nicht vorkommen. Dazu gehört die Periodizität des Krankheitsverlaufs, die in zweierlei Form auftreten kann. Die eine ist abhängig von einem morphologischen Entwickelungszyklus der Erreger, wie bei der Malaria, und hat nur geringe Beziehungen zu der Immunität, nämlich insofern immer bei Vollendung der Merogonie innerhalb der Wirtszellen, der Erythrozyten, die Erreger und ihre Leibessubstanz und Stoffwechselprodukte für kurze Zeit in die Körpersäfte geraten: dabei werden heftige Krankheitserscheinungen ausgelöst, zugleich aber auch die Antikörperbildung periodisch angeregt und drittens können die Schutzstoffe des Serums und die Phagozyten nur während dieser Perioden unmittelbar auf die Erreger einwirken. Die größeren Perioden, die Rezidive, kommen auch bei der Malaria, besonders aber bei den Infektionskrankheiten vor, die von frei in den Säften kreisenden Trypanosomen und Spirochäten erregt werden: das Rückfallfieber (Febris oder Typhus recurrens) hat davon seinen Namen. Sie beruhen auf der Wechselwirkung einer gegenseitigen Immunisierung des Wirtsorganismus und der Mikroparasiten. Nach der Infektion setzt zuerst eine ganz oder fast symptomlose Vermehrung der Parasiten ein; diese als Antigen rufen aber Antikörperbildung (Agglutinin, Lysin, Tropin) hervor. Erst wenn nicht nur zahlreiche Parasiten vorhanden sind, sondern sie auch dank der Antikörper in großer Zahl zugrunde gehen, treten heftigere Krankheitserscheinungen auf. Außer diesen regen die freigesetzten Antigene aber auch die Antikörperbildung nur um so mehr an. Unter Verschwinden der Erreger aus dem Kreislauf klingt der erste Anfall ab; aber nach mehrtägiger oder längerer Pause wiederholt sich, meist etwas verkürzt, aber zuweilen dafür heftiger, der ganze Prozeß. Dabei zeigen sich die Rezidivtrypanosomen fest gegen die Antikörper, die im ersten Anfall wirksam waren; man muß annehmen, daß sie als Gewebsparasiten der Abtötung durch die Lysine und Phagozyten entgangen waren und allmählich diese Festigkeit erlangt hatten, so daß sie bei Abnahme des Antikörpergehalts in den

Kreislauf zurückkehren und in widerstandsfähigerer Form sich vermehren konnten. Dieser Wechsel kann sich mehrfach wiederholen, bis entweder der Wirtsorganismus erliegt oder genügend kräftige Antikörper auch gegen die Rezidivparasiten gebildet hat, um dauernd zu gesunden. Nach Ehrlichs Untersuchungen handelt es sich gerade hier vermutlich um quantitative Unterschiede in der Avidität, um Mehrbildung und Rückbildung von Rezeptoren. Die Periodizität dieser Krankheitsformen erscheint also vollständig bestimmt durch die Immunitätserscheinungen sowohl beim Wirt wie bei den Parasiten und durch ihre Wechselwirkung aufeinander.

7c) Metazoen als Parasiten. Die tierischen Parasiten sind an anderer Stelle dieses Lehrbuchs behandelt worden. Die durch sie ausgelösten Krankheiten unterscheiden sich im allgemeinen auch klinisch von den eigentlichen Infektionskrankheiten, obgleich in manchen Fällen, z. B. bei den Mikrofilarien, die Zahl und Größe und die Verbreitung der Erreger sehr ähnlich wie bei Infektion durch Protisten ist. Dies scheint darauf zu beruhen, daß Allergie und Immunität bei der Infektion mit tierischen Parasiten sehr wenig in Erscheinung treten, anscheinend weil die Anpassung dieser Metazoen an den Parasitismus darauf beruht, einen Stoffaustauch zwischen ihnen und den Wirten möglichst zu verhindern und auf die einseitige Resorption ausgewählter Nahrungsstoffe durch die Parasiten zu beschränken. Dementsprechend ist auch die Anaphylaxie gegen die Leibessubstanz oder den Saft der Parasiten nur in seltenen Fällen zu beobachten, obwohl sie durch Impfung ebensogut wie mit anderen Eiweißkörpern bei den Wirten hervorzurufen ist. Typisch hierfür sind die Verhältnisse bei den Trägern von Echinokokkusblasen; nur eine Minderzahl von ihnen zeigt anaphylaktische Reaktion bei der Verimpfung von Blasensaft. Oefters aber bildet sich diese Anaphylaxie nachträglich aus, nachdem Echinokokkusblasen bei ihnen operativ entfernt wurden, als Zeichen dafür, daß die sensibilisierende Resorption des Echinokokkensaftes erst infolge einer hierbei geschehenen Verletzung der Blasen eingetreten war.

8. Bedeutung der einzelnen Immunitätsformen. Von der großen Zahl der besprochenen Erscheinungen aus dem Gebiet der spezifischen Immunität haben die einzelnen eine sehr verschiedene Bedeutung zur Abwehr von Erkrankungen. So kommt der spezifischen Agglutination und Präzipitation nach unserem jetzigen Wissen überhaupt keine solche zu — ihre praktische Bedeutung scheint lediglich in der Möglichkeit zu liegen, sie zur Diagnose zu verwerten.

8a) Antitoxische Immunität (Antiendotoxin). Eine ziemlich klare Stellung nimmt die antitoxische Immunität ein; ihre therapeutische Verwertung ist unten 11B zu besprechen. Sie ist wesentlich bei der Heilung der Infektion mit den Nekroparasiten (s. 7Aα). Ihre Bedeutung gegenüber den Endotoxinen, besonders der Halbparasiten, ist noch sehr zweifelhaft. Man kann Seren gewinnen, die Endotoxin enthaltende Flüssigkeiten entgiften und im Tierversuch Schutz- und Heilwirkung haben. Aber man kann solche Antiendotoxine nie von so großer Wirksamkeit wie die Antitoxine gewinnen, man kann mit ihnen nicht hundertfache und noch größere tödliche Gaben ungefährlich machen; nach R. Pfeiffers Anschauung beruht die Wirkung solcher antiendotoxischer Sera nicht auf einer Bindung des Endotoxins, analog der Antitoxinwirkung auf das Toxin, sondern in einer Zerstörung, ähnlich der Bakteriolyse, und sei so von Begleitumständen abhängig, daß nicht die Wirkung proportional der Antikörpermenge steige.

8b) Antiinfektiöse Immunität. Unter dieser Bezeichnung können wir alle die Einzelerscheinungen zusammenfassen, die die Ansiedelung und Vermehrung von Parasiten verhindern: also die lytische und bakterizide Wirkung des Serums, die Phagozytose und alle, normalen und spezifischen, Stoffe, die sie fördern oder die Mikroparasiten innerhalb der Zellen zu vernichten mithelfen. Daneben gibt es aber Formen der Verhinderung der Infektion, die sich auf keine dieser Angriffswaffen des Metazoon zurückführen lassen. Bail hat gezeigt, daß man gegen höchst infektiöse Bakterien, die ihrerseits gegen alle Serum- und Phagozytenangriffe geschützt sind dank ihres Aggressins, immunisieren kann durch Einimpfung von aggressinhaltigen Lösungen und bezeichnet das als antiaggressive Immunität. P. Ehrlich hat, hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen der Immunität gegenüber bösartigen Geschwülsten und an Trypanosomen, den Begriff der athreptischen Immunität aufgestellt, die darauf beruht, daß die Parasiten sich innerhalb des Wirts nicht der (vorhandenen) Nahrungsstoffe in ausreichendem Maße bemächtigen können, weil die Avidität zu diesen zu gering sei gegenüber der der Körperzellen. Diese Immunitätsform wird wohl hauptsächlich für die angeborene Immunität von Arten und Rassen ausschlaggebend sein. Etwas Aehnliches ist aber als antiblastische Immunität auch für die spezifische erworbene Immunität gegen Milzbrand beschrieben worden, die Bail als antiaggressive deutet. Antiinfektiös kann auch die nach dem flüchtigen Anschein nur

schädliche, allergische Reaktionsweise wirken, indem sie am Orte einer Neuinfektion eine heftige Entzündung bewirkt, durch die die anderen Faktoren der Resistenz oder Immunität erst eigentlich zur Geltung kommen, oder durch die das infizierte Gewebe samt den Erregern ausgestoßen oder doch so abgegrenzt wird, daß eine Weiterverbreitung von diesen verhindert wird. Diese nützliche Wirkung der Anaphylaxie ist hauptsächlich gegen die Gewebsparasiten, z. B. die Tuberkelbazillen von Bedeutung, gegen die die anderen, normalen und spezifischen, Abwehrmittel versagen.

8c) Allergie und Gewebsimmunität. Die Allergie hat vermutlich noch weit über den Kreis der Infektionskrankheiten hinaus große Bedeutung in der Pathogenese, einmal bei den sogenannten Idiosynkrasien. Solche Ueberempfindlichkeit gegen gewisse Stoffe, die mit der Nahrung, aber auch auf anderen Wegen auf die Schleimhaut gelangen, sah man früher als angeboren an; jetzt neigt man dazu, sie als erworbene Anaphylaxie zu betrachten, wobei freilich Vorbedingung ist, daß eine abnorme, angeborene und vielleicht auch erwerbbare, Untüchtigkeit der betreffenden Schleimhaut vorherbestehe, durch die es ermöglicht wird, daß die reizenden Stoffe als Antigen resorbiert werden und nicht erst nach ihrer Denaturierung durch die Verdauung oder überhaupt nicht. Alle Einzelfälle, wie z. B. der Heuschnupfen, Nichtvertragen von Kuhmilch, manche Muschelvergiftungen, bieten aber noch eine Fülle der Aufklärung harrender Probleme. Zweitens aber ist erwiesen, daß sich Anaphylaxie unter Umständen auch erzeugen läßt gegenüber körpereigenem Eiweiß, und damit bietet sich die Möglichkeit, chronische Organerkrankungen, die sich an eine akute, aber bald beendete Schädigung des Organs anschließen, auf diese Weise zu deuten. Auch hier ist aber bisher nur der Weg gewiesen. Aehnlich läßt sich betreffs der Gewebsimmunität bisher eine große Bedeutung, besonders auch zur Verhütung der Wiedererkrankung an einer einmal überstandenen Infektion, nur vermuten, da wir über ihr eigentliches Wesen noch zu wenig wissen.

9. Eintritt von Immunität im Verlauf von Krankheiten. Im Verlauf von allen Infektionskrankheiten treten Erscheinungen auf, die der einen oder anderen der besprochenen Immunitätsreaktionen entsprechen, aber der Grad und die Dauer der erlangten Immunität sind bei den einzelnen Krankheitsformen außerordentlich verschieden. Gerade bei jenen, nach welchen die stärkste und dauerhafteste Immunität eintritt, wie z. B. bei den Pocken, oder bei denen sich ein sehr eigentümlicher Zustand entwickelt, der sich darin zeigt, daß der Organismus gegen eine Neuansteckung immun erscheint, daß aber die schon erworbene Infektion immerfort rezidiviert und ihn allmählich zugrunde richten kann, wie bei der Syphilis, waren wir bisher wegen der Unmöglichkeit, die Erreger künstlich zu züchten und geeignete Versuchstiere zu finden, nicht in der Lage, genauere Untersuchungen anzustellen. Bei den besser erforschten bakteriellen Infektionen sehen wir, daß sich durch künstliche Einimpfung der Erreger höhere Grade der humoralen Immunität erzeugen lassen, als bei der Heilung der Infektion in der Regel beobachtet werden, und daß die Immunität fortbesteht, auch wenn der Antikörpergehalt anscheinend verschwunden ist. Das ist so zu erklären, daß tatsächlich gar nicht so viel Substanz der Erreger in den Kreislauf gelangt, wie man erwarten könnte und daß die zelluläre oder Gewebsimmunität, die noch so wenig erforscht sind, mehr ausschlaggebend zu sein scheinen als die humoralen Immunstoffe. Besondere Rätsel aber geben uns noch zwei Erscheinungen auf, nämlich das Fortbestehen einer Infektion bei klinischer Heilung und Vorhandensein von Immunstoffen (s. oben 6Cc) und das Auftreten einer erhöhten Disposition zur Wiedererkrankung an der gleichen Infektionskrankheit. Vermutlich ist beides darauf zurückzuführen, daß die erlangte Immunität zwar ausreicht, eine Vermehrung und Verbreitung der Erreger innerhalb der Körpersäfte zu hemmen, aber nicht, sie vollständig zu eliminieren, so daß die virulenten Parasiten als indifferente Kommensalen auf den Schleimhäuten oder aber auch als Gewebsparasiten fortexistieren können. Daher können sie zur Ansteckung anderer Individuen Anlaß geben (Bazillendauerausscheider z. B. bei Typhus, Ruhr, Diphtherie und Träger der Erreger, die dann durch Insekten weiterverbreitet werden bei den Trypanosen, der Malaria u. a. Protozoeninfektionen), oder aber es tritt beim allmählichen Abklingen der Allergie ein labiler Zustand ein, währenddessen eine leichte Störung der natürlichen Resistenz (durch Erkältung, Hunger, Exzesse irgendwelcher Art) den noch vorhandenen virulenten Erregern eine neue unbegrenzte Vermehrung ermöglicht. So erklären sich die Wiedererkrankung an krupöser Pneumonie, Erysipel, Gelenkrheumatismus, die Malariarückfälle u. a.

10. Erbliche Uebertragung der Immunität. Eine Vererbung der Immunität im eigentlichen Sinne ist nur dann zu erwarten, wenn diese Immunität auch schon einem der Eltern angeboren war — wenn also, wie bei Haustieren verschiedentlich beobachtet, einzelne Rassen für bestimmte Infektions-

krankheiten eine wesentlich geringere Disposition besitzen als die anderen; daß solche Rasseimmunität erblich ist, liegt schon in der Bezeichnung. Ein auch für die Vererbungslehre wichtiges Problem ist dagegen, ob die erworbene Immunität erblich übertragbar sei. In gewissem Sinne ist das der Fall: Kinder einer Mutter, die während der Schwangerschaft mit einer Infektionskrankheit behaftet war oder mit Antigen geimpft wurde, zeigen öfters Immunität gegen die Infektionserreger oder besitzen Antikörper. Im Einzelfalle erhebt sich nun aber die Frage, was von der trächtigen Mutter auf den Fötus übergegangen sei — die Erreger, bezw. das Antigen oder die fertigen Antikörper. Im ersteren Fall handelt es sich eigentlich um eine intrauterine Infektion oder Immunisierung, der Fötus erwirbt die Immunität aktiv und diese ist in der Tat gar nicht erblich übertragen. Daß intrauterine Infektionen vorkommen, ist eine häufige Erfahrung, nicht nur bei der Syphilis; z. B. werden zuweilen, wenn die Schwangere an Scharlach erkrankt war, auch am Neugeborenen Zeichen des Scharlachausschlags gefunden und es ist verständlich, da der Scharlach meist eine vollkommene dauernde Immunität hinterläßt, daß diese von Geburt an scharlachimmun sind, aber sie haben die Immunität selbst erworben und nur ihre Infektion kann man (in uneigentlichem Sinne) ererbt nennen.

Da nun geformte Erreger aus dem mütterlichen in den fötalen Kreislauf übertreten (und zwar auch ohne daß anatomische Läsionen, Erkrankungsherde der Plazenta, vorliegen), ist auch der Uebergang von ungeformtem Antigen nicht unwahrscheinlich — ebenso wenig aber der von Antikörpern. Wenn ein trächtiges Tier infiziert oder durch Impfungen immunisiert war, so findet man nicht selten im mütterlichen und im Blut des Neugeborenen die gleichen Antikörper, aber in ungleicher Konzentration; häufiger bei der Mutter, zuweilen auch beim Kinde einen stärkeren Gehalt. Das lehrt nun andererseits, daß die Antikörper nicht ungehemmt von dem einen in den anderen Kreislauf übergehen. So ist es in den meisten Einzelfällen sehr schwierig zu entscheiden, ob intrauterin eine aktive oder eine passive Immunisierung stattgehabt hat, besonders wenn im Experiment die Immunisierung während der Schwangerschaft stattgefunden hatte. Die Beobachtung aber, daß die sonst so wenig widerstandsfähigen menschlichen Säuglinge an einer Anzahl häufiger langdauernde Immunität hinterlassender Infektionskrankheiten in den ersten Lebensmonaten viel seltener erkranken, als in etwas späterem Lebensalter, auch dann, wenn sie durch die Erkrankung älterer Geschwister sicher der Infektion ausgesetzt waren, spricht auch schon für die passive Immunisierung im Uterus. Aber auch diese ist ebensowenig wie die intrauterine Infektion Vererbung einer erworbenen Eigenschaft im strengen Sinne, da ja keine immanente Eigenschaft, sondern nur Stoffe, Antikörper, die allmählich ausgeschieden oder abgebaut werden, dem Neugeborenen mitgegeben werden.

Die Vererbung einer erworbenen Immunität im eigentlichen Sinne wäre nur bewiesen, wenn sie vom Vater auf den Fötus übertragen würde; das ist aber noch nicht beobachtet worden.

Die passive Immunisierung des Neugeborenen kann nun nicht nur angeboren sein, sondern auch durch die Muttermilch erfolgen, wie durch Tierversuche mit Vertauschung der Säuglinge von immunisierten und nicht immunisierten Müttern gefunden wurde. Daß Antikörper mit der Milch ausgeschieden werden, kann auch unmittelbar festgestellt werden. Durch Saugen solcher Milch erwerben aber nicht alle jungen Tiere passive Immunität. Anscheinend findet nur bei einigen Tierarten, und da auch nur in den ersten Lebenswochen, die Resorption der Antikörper ohne ihre Zerstörung durch die Verdauungssekrete statt.

11. Künstliche Immunisierung. 11 a) Aktive Immunisierung. Die absichtliche Zuführung eines Antigens in einen Organismus, damit er eine spezifische Immunität gegen die von jenem drohende Schädlichkeit (Vergiftung oder häufiger Infektionskrankheit) erwerbe, bezeichnen wir als aktive Immunisierung.

α) Zu Schutzzwecken. Solche Schutzimpfungen sind auf rein empirischer Grundlage ausgebildet worden und haben den Ausgangspunkt für die Lehre von der Immunität gebildet. Ihr Prototyp ist die Jennersche Kuhpockenimpfung, die darin besteht, Erreger der Pocken, die durch Uebertragung auf das Rind in ihrer Virulenz für den Mensch dauernd abgeschwächt sind, zu verimpfen. Die dadurch hervorgerufene, in der Hauptsache auf die Impfstellen beschränkte leichte Erkrankung verleiht Immunität auch gegen die nicht abgeschwächten Erreger der echten Pocken, nur nicht von so langer Dauer, wie das Ueberstehen von diesen. Pasteur hat dies Prinzip auf die reingezüchteten bakteriellen Erreger übertragen, die er durch verschiedenerlei Mittel abzuschwächen lehrte. Keine solche Schutzimpfung mit lebenden Bakterien aber kann sich mit der Kuhpockenimpfung messen, weil sie entweder nicht so durchaus ungefährlich sind oder aber der erreichte Schutz ein viel ungewisserer ist; bei manchen ist beides zugleich der Fall. Deshalb ist auch

ihre Anwendung nur in der Tierheilkunde zulässig. Dann hat sich aber gezeigt, daß auch die mit toten Bakterien hervorzurufende Antikörperbildung und Allergie in manchen Fällen einen wertvollen Schutz gegen Ansteckung zu verleihen vermag. Von Impfverfahren nach dieser Methode hat sich bisher beim Menschen die Typhusschutzimpfung genügend im großen bewährt. Sie ist völlig ungefährlich und verleiht, wenn in der üblichen Weise ein- oder zweimal ausgeführt, einen merklichen Schutz gegen die Infektion, auch unter ungünstigen Umständen, für Monate und vielleicht auch für wenige Jahre.

β) Zu Heilzwecken. Die erste Ausführung dieser Methode verdanken wir ebenfalls Pasteur in der Wutschutzimpfung, die freilich, wie der Name besagt, auch zur vorigen Kategorie gerechnet werden könnte. Sie bezweckt und erreicht nämlich durch wiederholte Impfungen mit den lebenden Erregern von steigender Menge und Virulenz eine vor dem Ausbruch der Krankheit schützende Immunisierung noch nach erfolgter Infektion durch den Biß eines kranken Hundes; das ist möglich, weil bei der Wutkrankheit (Lyssa) die Inkubationszeit in der Regel außerordentlich lang, mehrere Wochen, ja Monate dauert. Auch in anderen Fällen können Impfungen mit den abgetöteten Erregern oder ihrer Leibessubstanz auf eine schon bestehende Krankheit bei Einhaltung bestimmter Regeln über Menge und Zeitfolge der Impfungen einen günstigen, die Heilung befördernden Einfluß ausüben; das hat zuerst 1890 R. Koch für die Tuberkulose mit dem aus Tuberkelbazillen bereiteten Tuberkulin, viel später, 1904, A. R. Wright für verschiedene andere Bakterieninfektionen gezeigt. Es scheint sich dabei immer um Erkrankungen zu handeln, bei denen die Leibessubstanzen der Erreger nicht in größerer Menge in den Kreislauf geraten, und daher nicht spontan eine starke Antikörperproduktion ausgelöst wird. Nach Wright werden Aufschwemmungen von Reinkulturen, die durch eben ausreichende Erhitzung getötet sind, verwendet und daher das Verfahren als Bakteriotherapie bezeichnet.

II b) Passive Immunisierung. *α*) Zu Heilzwecken. Die große theoretische Bedeutung des Begriffs der passiven Immunisierung haben wir bei dem Antitoxin (5c) kennen gelernt. Die zuerst dargestellten Antitoxine, das Diphtherie- und das Tetanusheilserum finden noch jetzt die allgemeinste und wichtigste Anwendung. Zu ihrer Verwertung zur Behandlung kranker Menschen war es erforderlich, die Wirksamkeit der Heilsera nicht nur sehr zu steigern, sondern auch sie messen und dosieren zu können. Um beides haben sich Behring und P. Ehrlich die größten Verdienste erworben. Das Gesetz, daß das Antitoxin das Toxin in festen Proportionen absättigt, ist zu einer brauchbaren Wertbestimmungsmethode ausgearbeitet worden, die mit einem konventionellen Maß, den Immunitätseinheiten rechnet; diese stehen in fester Beziehung zu den ebenfalls konventionellen Toxineinheiten, die sich in letzter Linie darauf aufbauen, daß bei ganz bestimmter Impfmethode bei Versuchstieren gleicher Rasse, Alters und Gewichts sich gleichartige Erscheinungen mit bestimmten Toxinmengen hervorrufen lassen, z. B. Tod innerhalb eines begrenzten Zeitraumes — Dosis letalis minima (D. l. m.). Die Toxineinheiten (T. E.) und ihr Verhältnis zu den Immunitätseinheiten (I. E.) sind für jedes Toxin andere; man hat aber allgemein die Immunitätseinheiten relativ groß zu den Toxineinheiten gewählt, z. B. bei der Diphterie: 1 I. E. neutralisiert 10 T. E., von denen jede 100 D. l. m., nämlich für Meerschweinchen von 250 g bei subkutaner Verimpfung, entspricht.

Die antitoxischen Heilseren sind von Bedeutung natürlich nur bei den Krankheiten, bei denen Toxine das Krankheitsbild wesentlich bestimmen. Das gilt außer für die genannten nur für wenige Infektionen, z. B. die epidemische Dysenterie. Spezifische Heilsera von großer Wirksamkeit sind auch die Antivenine gegen Schlangengift, deren praktische Verwertung aber an der Schwierigkeit scheitert, das für jedes dieser Gifte spezifische Gegengift immer dann sofort zur Hand zu haben und einzuspritzen, wenn ein Mensch, etwa im Urwald, von einer Giftschlange verletzt ist.

Man hat sich auch vielfach bemüht, gegen andere bakterielle Infektionen, bei denen echte Toxine keine Rolle spielen, wirksame Heilsera zu gewinnen. Solche antiinfektiöse Sera, die also bakteriolytische Ambozeptoren oder Tropine enthalten, hat man gegen manche Bakterien, z. B. Streptokokken und Pneumokokken, gewinnen können, so daß sie unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen bei kleinen Versuchstieren, bald nach der Infektion mit virulenten Bakterien angewendet, heilend wirken. Sie versagen aber, wenn man sie bei fortgeschrittener Infektion anwendet, ja zuweilen scheinen sie dann den Tod der Versuchstiere zu beschleunigen. Im Anschluß an die Vorgänge in der Meerschweinchenbauchhöhle beim R. Pfeifferschen Versuch (6c*α*) hat man das so erklärt, daß dann durch die Bakteriolyse nicht nur die Bakterien abgetötet, sondern auch die in ihnen enthaltenen Endotoxine löslich gemacht würden und so Beseitigung der Infektion und Vergiftung des Wirtsorganismus miteinander verknüpft werden. Man bemüht sich deshalb,

solchen antiinfektiösen Seren zugleich eine antiendotoxische Wirksamkeit zu verleihen, indem man die das Serum liefernden Tiere (Pferde, Esel, Ziegen) sowohl mit lebenden Bakterien, wie mit toxischen Extrakten aus diesen behandelt oder Sera, die auf diesen beiden Wegen gewonnen sind, miteinander mischt. Die Erfolge in der Praxis mit derartigen Heilseren sind aber nur bei wenigen Krankheiten so zuverlässig gewesen, daß ihre Verwendbarkeit beim Menschen allgemein anerkannt wäre. Wie wir (6 A c und d) sahen, sind die Bedingungen für die Wirksamkeit der antiinfektiösen Sera sehr verwickelte, die Antikörper können ihren Zweck nur erfüllen, wenn sie mit genügenden Mengen Komplement oder mit zahlreichen Leukozyten zusammentreffen oder beides zutrifft. Außerdem müssen sie in genügender Menge zugeführt werden, und es ist noch nicht gelungen, so hochgradig wirksame bakterizide oder bakteriotrope Sera zu bereiten, wie es für antitoxische der Fall ist. Die Einführung sehr großer Antiserummengen oder die wiederholte Impfung mit ihnen bringt außerdem die Gefahren der Serumkrankheit mit sich und endlich kann, wenn diese auch nur in leichter Form auftritt, durch den Mechanismus der Komplementabsorption die spezifische Wirkung der Antikörper wieder beeinträchtigt werden. Vereinzelte günstige klinische Erfahrungen über den Nutzen großer Dosen von Antiserum, dessen spezifische Wirkung im Tierexperiment nur gering war, sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß das artfremde Serum Leukozytose erregt und so die unspezifische Resistenz erhöht.

β) Zu Schutzzwecken. Die antiinfektiösen Sera bewähren sich im Tierexperiment, wenn sie kurz vor der Impfung mit den virulenten Bakterien eingeführt werden, zum Teil recht gut, besser als zur Heilung. Aber dieser Schutz ist unter allen Umständen nur ein ziemlich kurz dauernder, weil passiv eingeführte Antikörper unter keinen Umständen lange unvermindert erhalten bleiben (s. 6 A a *β*). Daher kann diese Art der Immunisierung in der Heilkunde nur selten mit Nutzen angewendet werden, wie es z. B. für das Yersinsche Pestserum der Fall ist.

Die antitoxischen Sera finden mit Recht ausgedehntere Anwendung zur Prophylaxe, obgleich man auch bei ihnen weiß, daß sie nur für einige Wochen vor der Toxinvergiftung, nicht vor der Infektion, schützen.

11 c) Kombiniertes Immunisierungsverfahren. In manchen Fällen hat man die Mängel, die sowohl der aktiven wie der passiven Immunisierung anhaften, durch eine Kombination von beiden vermieden. So bei dem Verfahren der Simultanimpfung, das besonders zur Milzbrandschutzimpfung der höchst empfänglichen Schafe und auch anderen Viehes durch Sobernheim ausgebildet worden ist. Bei ihm wird gleichzeitig, an zwei getrennten Stellen, ein antiinfektiöses Immunserum und eine lebende, mäßig abgeschwächte Kultur (die für sich allein Erkrankung und Tod herbeiführen würde) eingeimpft. Ersteres schützt vor den übelen Folgen der zweiten und diese bewirkt in wenigen Tagen eine dauernde, auch gegen hochvirulente Erreger schützende aktive Immunität, wie sie ohne die Serumimpfung bestenfalls durch wiederholte Impfung mit Vakzins abgestufter Virulenz nach Wochen zu erreichen wäre.

Einigermaßen ähnlich sind die sensibilisierten Bakterienimpfstoffe von Besredka, Bakterien oder Derivate aus ihnen (Tuberkulin), die mit Immunserum digeriert, von ihm wieder getrennt und zur Sicherheit noch durch Erhitzen abgetötet sind. Besredka empfiehlt sie für alle Zwecke der aktiven Immunisierung als wirksamer als die einfach abgetöteten Bakterien.

Analog ist das Verfahren, mit dem man bei den Tieren, die Antitoxin liefern sollen, eine „Grundimmunität“ schafft und mit dem Behring ganz neuerdings beim Menschen eine hochgradige und sehr lang dauernde aktive antitoxische Immunität erzielt hat: Einspritzung von Mischungen von Diphtherietoxin und Antitoxin, die bei subkutaner Einführung beim Meerschweinchen eben nicht mehr akut giftig sind. Der damit erzielte Schutz ist an Wirksamkeit (Gehalt des Menschenserums an Antitoxineinheiten) und besonders an Dauer dem durch passive Immunisierung erzielten weit überlegen, und von praktischer Bedeutung, wo es sich darum handelt, Menschen, die dem Verkehr mit Bazillenausscheidern (besonders Rekonvaleszenten) ausgesetzt sind, oder die selbst Bazillenträger sind, d. h. den Diphtheriebazillus als einen vorerst noch anscheinend harmlosen Gast auf einer Schleimhaut beherbergen, vor der Diphtherieerkrankung zu schützen.

12. Immunitätsreaktionen und ihre diagnostische Verwertung. 12 a) Physikalische und chemische Methoden zum Nachweis einer Antigen-Antikörperreaktion. Die unter 6 A besprochenen einzelnen Erscheinungen sind meist biologische Reaktionen oder, wenn es sich, wie bei der Präzipitation, um relativ einfache Vorgänge kolloid-chemischer Natur handelt, so sind doch die dabei reagierenden Körper von Organismen produziert und uns unbekannt. Man hat nun versucht, noch andere, rein physikalische Vorgänge zu finden, die sich auf die spezifische Reaktion eines Antikörpers mit seinem Antigen zurückführen lassen und ihr Wesen aufhellen, oder doch ein feineres

Reagens darauf darstellen. Eine solche Erscheinung ist die Meiostagminreaktion von Ascoli, die darauf beruht, daß (mittels des Stalagmometers) die Oberflächenspannung von eiweißhaltigen Flüssigkeiten mit und ohne Zusatz eines Antikörpers (bzw. eines Antigens) verglichen wird z. B. von verdünntem Immunserum bei Zufügen verschiedener Bakterienextrakte. Wenn in einer solchen Lösung ein Antigen und ein Antikörper miteinander reagieren, so nimmt die Tropfenzahl unter sonst gleichen Bedingungen zu, die Oberflächenspannung also ab. Genaueres über das Wesen des zugrunde liegenden Vorgangs läßt sich bisher nicht aussagen: die als Antigen verwendeten Bakterienextrakte sind alkohollöslich und die Empfindlichkeit der Reaktion geht keiner der länger bekannten Immunreaktionen ganz parallel, so daß man auch die Meiostagmine vorläufig als eine neue Antikörperklasse registrieren muß. Der gleiche Effekt, Verminderung der Oberflächenspannung, läßt sich leichtverständlicherweise durch vielerlei Reaktionen beim Mischen zweier, organische Körper gelöst enthaltender Flüssigkeiten erzielen, so daß durchaus nicht alle Meiostagminreaktionen, die sich mit verdünntem Blutserum bei Krankheiten anstellen lassen, als eine spezifische Antikörperreaktion anzusehen sind. Weichardt hat für das in der Ueberschrift bezeichnete Prinzip den Namen Epiphaninreaktion geprägt und begreift darunter nicht nur die Meiostagminreaktion, sondern auch andere, teils vorher, teils später von ihm angegebene Verfahren, bei denen der Eintritt einer Immunreaktion, nämlich die Bindung von Toxin und Antitoxin, sichtbar gemacht werden soll durch Beeinflussung eines anderen Vorgangs, z. B. der Diffusion von Ionen. Das Wesen einer solchen Beeinflussung ist noch völlig unklar und die angegebene Methodik äußerst subtil.

12b) Verwertung der einzelnen Immunreaktionen. *α*) Agglutination. Die Bakterienagglutination kann sowohl durch makroskopische wie durch mikroskopische Beobachtung in einfacher Weise festgestellt werden und ist ein sehr empfindliches und rasches Reagens; deshalb wird sie wohl am allerhäufigsten angewendet und zwar sowohl zur klinischen Diagnose einer Infektionskrankheit, wie zur bakteriologischen einer Bakterienart. Sie kann zu beiden Zwecken, Nachweis des Antigens oder des Antikörpers dienen, ebenso wie eine chemische Reaktion, z. B. Ausfällung des Chlorsilbers, sowohl für den Nachweis der Silberwie der Chlorionen dient. Zur Identifizierung eines zweifelhaften Bakterienstamms mittels eines bekannten Immunserums hat sie schon der Entdecker, Gruber, empfohlen; vermutlich wird sie sich auch außerhalb der eigentlichen Bakteriologie und für nicht pathogene einzellige Organismen als ein brauchbares Identifizierungsmittel morphologisch nicht leicht erkennbarer Arten erweisen, wenn sie dafür erprobt wird. In die klinische Diagnostik, um aus den gebildeten Antikörpern einen Rückschluß auf die Krankheitsursache zu machen, hat sie zuerst für den Abdominaltyphus Widal eingeführt; nach diesem wird sie deshalb in diesem Fall meist benannt. Insbesondere hat sie hier und bei anderen Erkrankungen dazu beigetragen, einander ähnliche Krankheitszustände, die durch nahe verwandte Bakterienarten verursacht werden, auch klinisch zu unterscheiden: Paratyphus, Pseudodysenterie u. a. Dazu ist sie dann aber, wegen der Mitagglutination verwandter Bakterien, quantitativ auszuführen, d. h. der Verdünnungsgrad des Serums auszuwerten, bei dem gerade noch ein deutlicher Effekt auf die in Betracht kommenden Erreger ausgeübt wird. Manchmal ist eine sichere Differentialdiagnose erst mittels des Castellanischen Versuchs zu gewinnen. Dieser besteht darin, Proben des Serums mit jeder der beeinflußten Bakterienarten zu digerieren und dann zu untersuchen, welches Agglutinationsvermögen für jede dieser übrig bleibt. Die Art, die das Agglutinin auch für alle anderen Arten völlig zu absorbieren vermag, ist dem Serum homolog — also der Erreger. Dasselbe Verfahren ist auch bei der bakteriologischen Differentialdiagnose einzuschlagen, wenn der fragliche Stamm durch verschiedene agglutinierende Sera beeinflußt wird. Mit Hilfe dieser verfeinerten Methode ist die Agglutination nicht nur eines der bequemsten, sondern auch empfindlichsten und sichersten diagnostischen Hilfsmittel. Freilich eignen sich nicht alle Bakterienarten dafür, weil manche auch ohne Anwesenheit eines Antikörpers in Kochsalz- oder verdünnten Eiweißlösungen ausflocken. In solchen Fällen ist öfters die eine oder andere der folgenden Methoden anwendbar. Die Hämagglutination hat kaum praktische Bedeutung. Nur gelingt es nach v. Dungern zuweilen mittels der Isohämagglutinine verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Individuen nachzuweisen.

β) Präzipitation. Die Präzipitation findet in der Bakteriologie und in der klinischen Diagnostik neben der Agglutination kaum Anwendung. Desto ausgedehnter ist ihr Anwendungsgebiet, um die Arteigenheit von Eiweißkörpern zu erkennen. Besonders fein ist sie ausgebildet worden zu gerichtlichen Zwecken, um z. B. in Mordprozessen die Herkunft eines Blutflecks aus Menschenblut, oder um Pferdefleisch in Wurstwaren nachzuweisen. Zu diesem Zwecke muß sie

auch quantitativ, aber nicht wie die Agglutination nach Verdünnungsgraden des Antiserums, sondern hier der Antigenlösungen angesetzt werden und von vielerlei Kontrollproben begleitet sein, insbesondere auch solchen, die andere Antiseren und andere Antigene enthalten. Auch hier läßt sich das Prinzip des Castellanischen Versuchs anwenden, um streng spezifisch präzipitierende Sera zu gewinnen.

Eine höchst wichtige wissenschaftliche Anwendung ist die besonders von Nuttall ausgebaute Präzipitationsdiagnose zur Feststellung der Artverwandtschaft, die darauf beruht, daß das durch Impfung mit dem Blutserum einer Tierart gewonnene präzipitierende Serum mit dem verdünnten Blutserum anderer Arten ebenfalls Fällungen ergibt, aber quantitativ geringere, je ferner im System die Arten sich stehen. Diese Probe gibt auch mit Eiweißarten, die aus Pflanzen stammen, Erfolge, d. h. quantitative Unterschiede, wenn auch die Mitpräzipitation desto stärker hervortritt, je ferner sich die Organismen stehen, die das Antigen und den Antikörper liefern. Die Proben müssen deshalb in jedem Fall streng quantitativ angesetzt und beurteilt werden. Wie 6Ab ausgeführt, beruht diese Mitpräzipitation und die Spezifität der maximalen Wirkung vermutlich darauf, daß in jedem einzelnen Serum eine Reihe von Präzipitogenen vorhanden ist, und daß diese bei verwandten Arten, aber in anderen Gruppierungen und Mengenverhältnissen wiederkehren. Das Verfahren erlaubt also die chemische Struktur der Eiweißkörper eines Organismus in einer, mit der chemischen Analyse noch lange nicht erreichbaren Feinheit auf Aehnlichkeit und kleine Unterschiede zu prüfen. Es kann daher nahe Verwandtschaft erkennen lassen, wo die Morphologie infolge der Anpassung an ganz andere Lebensbedingungen große Unterschiede zeigt, oder wo infolge Konvergenz der Formen die Artverwandtschaft zweifelhaft wird. Es ist aber zu vermuten, daß es in der chemischen Struktur der Eiweißkörper ebenso wie in der Morphologie rasch fortschreitende Umbildung durch Anpassung und auch Konvergenz infolge gleichartiger Funktionen gibt, und daß daher diese durch biologische Reaktionen festgestellten Beziehungen zwischen verschiedenen Organismenarten in gleicher Weise auf ihre deszendenztheoretische Bedeutung geprüft werden müssen, wie die Aehnlichkeiten und Unterschiede in der Morphologie und Ontogenese.

γ) Bakteriolyse. Die Bakteriolyse hat in der Form des Pfeifferschen Versuchs (s. 6Acα) zur Erkennung des Choleravibrio ausgedehnte praktische Anwendung gefunden. Heute ist durch den Ausbau der Agglutinationsmethode diese Anwendung etwas in den Hintergrund gedrängt und, ebenso wie bakteriolytische Versuche mit anderen Bakterien, von mehr theoretischer als praktischer Bedeutung.

δ) Hämolyse. Die spezifischen Hämolysine können ebenso wie die Präzipitine, zum Nachweis einer „Blutsverwandtschaft" einander nahestehender Tierarten verwendet werden. Doch hat gerade hier die letzte Zeit die überraschende Erfahrung gebracht, daß ganz fernstehende Antigene die Bildung von spezifischen hämolytischen Ambozeptoren anregen können. Bei manchen Krankheiten des Menschen ist das Auftreten von Isohämolysinen beschrieben worden. Bei der paroxysmalen Hämoglobinurie, einer seltenen Erkrankung, scheint Autohämolysin, also das kaum zu erwartende Auftreten eines Ambozeptors für einen bluteigenen Stoff, einen wesentlichen Faktor auszumachen.

Die große praktische Bedeutung der Hämolyse liegt darin, daß sie als Indikator dient bei der im folgenden zu besprechenden Komplementabsorption. Für diesen Zweck verwendet man ein hämolytisches System, das besteht aus 1. von ihrem Serum reingewaschenen, in isotonischer Kochsalzlösung suspendierten Blutkörperchen, 2. einem durch Tierimpfung mit gleichartigen Blutkörperchen gewonnenen spezifischen Ambozeptor, d. h. also einem stark verdünnten, inaktivierten Immunserum (selten wird ein auf die verwendeten Erythrozyten wirkendes inaktiviertes Normalserum, „Normalambozeptor" gebraucht) und 3. einem das Komplement liefernden frischen Serum. Am üblichsten werden Blutkörperchen vom Schaf und Kaninchenantischafserum verwendet, weil sich beim Kaninchen sehr leicht hämolytische Ambozeptoren für Schafblut gewinnen lassen, und als Komplement auf das 10 fache (oder stärker) verdünntes Meerschweinchenblut. Es können aber auch andere Kombinationen zweckmäßiger oder notwendig sein. Die Blutkörperchen werden mit dem Antiserum digeriert (sensibilisiert) und dann die komplementhaltige Flüssigkeit zugefügt, so daß alle Proben gleichviel Blutkörperchen im gleichen Gesamtvolum enthalten; ist das Komplement noch unvermindert vorhanden, so muß vollkommene Lyse der Blutkörperchen eintreten. Ein Ausbleiben derselben oder unvollkommene Lyse zeigen an, daß das Komplement durch eine andere Reaktion vor dem Zusatz gebunden (oder zerstört) war (vgl. dazu die Zusammensetzung des Komplements, 6Acδ). Der Grad einer teilweisen Hämolyse kann kolorimetrisch gemessen oder nach der Menge der in der Kuppe der Probierröhrchen sich absetzenden unveränderten Blutkörperchen geschätzt werden. Noch andere quantitative Abstufungen können durch Ansetzen meh-

rerer Proben mit wechselnden Mengen der Reagenzien, besonders des Komplements, erlangt werden.

ε) Komplementabsorption. Die Beobachtung von Bordet und Gengou, daß bei der Entstehung eines spezifischen Präzipitats vorhandenes Komplement gebunden wird, haben Moreschi und dann Neißer und Sachs zu einer diagnostischen Methode ausgebildet, die zunächst eine große Verfeinerung der Präzipitinproben darstellt. In einem Hämolyseversuch, wie er eben geschildert wurde, wird, gleichzeitig mit der Sensibilisierung der Blutkörperchen, das Komplementserum mit präzipitierendem Immunserum und Spuren des Antigens, oder der darauf zu untersuchenden Lösung, zusammen digeriert: dann wird diese Mischung und Kontrollmischungen, in denen jeder einzelne der drei Bestandteile weggelassen, bezw. durch einen anderen bekannten Stoff ersetzt ist, den sensibilisierten Blutkörperchen zugesetzt und die ganze Reihe von Proben bei Bruttemperatur gehalten. Tritt Hämolyse ein, so war das Komplement erhalten, es hatte keine Antikörperreaktion stattgefunden; ist die Hämolyse gehemmt, so war das Komplement gebunden und zwar durch eine Antigen-Antikörperreaktion, falls nicht die Kontrollen eine andere Erklärung für die Hemmung geben.

Auf diesem Wege ist Präzipitogen auch in so geringen Spuren nachweisbar, daß keine sichtbare Trübung bei der Mischung mit dem Präzipitin auftritt. Für die gerichtliche Verwertung in Mordprozessen ist die Probe sogar zu empfindlich geworden, weil sie nicht nur mit aufgelöstem Menschenblut, sondern auch mit menschlichem Schweiß, wie er in den meisten viel getragenen Kleidungsstücken eingetrocknet ist und daraus extrahiert werden kann, positiv ausfällt.

A. Wassermann hat sie nun dazu verwendet, in Krankheitsprodukten sowohl Antigen wie Antikörper nachzuweisen. Er hat so recht wahrscheinlich gemacht, daß in Tuberkelknoten sowohl Tuberkulin wie Antituberkulin vorhanden sei; wenigstens durfte er das nach seinen Befunden als erwiesen ansehen, wenn auch die folgenden Erfahrungen die Schlüssigkeit dieses Beweises wieder erschüttert haben. Dadurch ermutigt, übertrug er die Methode auf die Diagnose der Syphilis, für die, mangels von Kulturen des Erregers, der Spirochaeta pallida, es keine diagnostische Immunitätsreaktion gab. Als Antigen verwendete er Extrakt aus spirochätenreichen Lebern syphilitischer Fehlgeburten, den Antikörper suchte er im Blut von Syphiliskranken. So fand er die nun allgemein nach ihm benannte Komplementbindungsreaktion für Syphilis, die außerordentlich rasch die größte Bedeutung für die Diagnose und für die Behandlung dieser Krankheit erlangt hat. Sie ist in dem unter 6B ausgeführten Sinn für den Arzt eine spezifische Reaktion (wenigstens in Deutschland); aber sie ist es nicht in dem dort erläuterten Sinn der Seitenkettentheorie. Denn es hat sich herausgestellt, daß für die Bereitung des sogenannten Antigens der Spirochätengehalt der anfangs allein verwendeten Lebern gleichgültig ist. Alkohollösliche Stoffe aus verschiedenen, sowohl aus normalen wie aus kranken Organen, und auch bestimmte Mischungen rein dargestellter Lipoidsubstanzen können an seiner Stelle dienen. Andererseits geben auch die Sera von Kranken, die an anderen Infektionen wie Syphilis leiden, mit diesen Extrakten die Reaktion. Dies ist für die Verwertung in Deutschland unwesentlich, weil diese Erkrankungen (z. B. Lepra [Aussatz], Schlafkrankheit) hier nicht vorkommen.

Verschiedene Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch bei diesen nicht spezifischen Komplementbindungsreaktionen es eine minimale Präzipitation ist, die die Komplementabsorption verursacht, aber die einander präzipitierenden Stoffe sind keine biologisch miteinander verknüpfte Antigene und Antikörper. Man hat versucht, im Verlauf der Komplementbindung Unterschiede in der Absorption durch ein spezifisches Präzipitat und durch andere Teilchen mit großer Oberfläche zu finden, doch ist das nicht gelungen. Jedenfalls gibt es im eigentlichen Sinne spezifische und nicht in diesem Sinne spezifische Komplementbindungsreaktionen, und bei den vielfachen Anwendungen, die diese Methode, die trotz der großen Zahl der aufeinanderwirkenden Reagenzien ziemlich bequem auszuführen ist, nun findet, ist immer zu bedenken, daß ihr eindeutiger, anscheinend spezifischer Ausfall noch nicht beweist, daß tatsächlich eine Antikörper-Antigenreaktion vorliegt.

ζ) Opsoninproben. Bei der Begründung der Wrightschen Opsonintheorie und bei der von ihm empfohlenen Bakteriotherapie spielen die Opsoninproben, die die opsonische Kraft des Serums gegenüber einem bestimmten Bakterium messen, eine große Rolle. Leishman hat zuerst das Verfahren angegeben, Blut eines Kranken mit einem die Gerinnung hemmenden, sonst indifferenten Zusatz in Kapillaren aufzusaugen, dort in bekanntem Verhältnis mit einer Bakteriensuspension zu mischen, einige Zeit bei 37° zu halten, und dann zu mikroskopischen Präparaten auszustreichen, in denen die Phagozytose beobachtet und durch Vergleich mit einem ähnlich aus Blut eines Gesunden bereiteten Präparat beurteilt werden kann. Wright hat dies dahin verfeinert, daß er gewaschene weiße Blutkörperchen eines Ge-

sunden sowohl in gesundem Serum, wie in dem des Kranken aufschwemmt, zu beiden Proben die gleiche Bakterienzahl zufügt und nachher die Präparate sorgfältig vergleicht, indem er bei einer großen Zahl polymorphkerniger Leukozyten die gefressenen Bakterien zählt. Das Verhältnis der so für das Krankenserum gewonnenen Durchschnittszahl zu der Durchschnittszahl im Normalserum nennt er den opsonischen Index, der bei Gesunden immer annähernd gleich, nämlich 1 ist, im Verlauf der Infektion erhöht, $> 1{,}2$, oder vermindert, $< 0{,}8$, sein kann. Andere Autoren haben das Verfahren abgeändert; am abweichendsten ist das von Neufeld selbständig ausgebildete. Er benützt durch Aleuronatimpfung gewonnene Meerschweinchenleukozyten, die er in kleinen Reagiergläsern mit dem zu beurteilenden Serum und den Bakterien, und wesentlich länger als nach Wrights Vorschriften, digeriert und macht Ausstriche von dem Bodensatz. Er verzichtet auf die Auszählung der gefresseuen Bakterien und beurteilt die Proben nur qualitativ oder nach einem, auch von anderen Autoren angewendeten vereinfachten Zählverfahren, bei dem die Prozentzahl der überhaupt an der Phagozytose beteiligten Leukozyten, die Phagozytenzahl bestimmt wird.

Die Opsoninproben sind in manchen Fällen, in denen Agglutinin-, Präzipitin- oder Bakterizidieproben nicht anzustellen sind, für die Diagnose nützlich, aber nur wenn sie mit sehr vollkommener Technik angestellt und das Resultat mit sehr viel Geduld ausgezählt wird, denn die Fehlerquellen sind mannigfaltig und nur Durchschnittswerte aus Hunderten von Leukozyten zuverlässig. Wright schrieb dem Verfahren auch große prognostische und therapeutische Bedeutung, nämlich zur Regelung der Impfungen zu, augenscheinlich infolge Ueberschätzung der Opsonine und Unterschätzung der anderen antiinfektiösen Faktoren. Seine Forderung, die Bakteriotherapie nur unter ständiger Kontrolle des opsonischen Index anzuwenden, konnte er selbst nicht auf die Dauer durchführen, und fast alle Nachprüfer haben sie entweder als wertlos, oder als allzu mühsam abgelehnt.

η) Ueberempfindlichkeitsproben. Das anaphylaktische Experiment am Meerschweinchen, in der Form, wie es unter 6 A e β geschildert ist, ist heute die empfindlichste Immunitätsreaktion und wohl eine der empfindlichsten chemischen Proben überhaupt. Diese allzugroße Empfindlichkeit ist ebenso, wie für die Komplementbindungsprobe, für manche Anwendungsfälle ein Nachteil; ein anderer ist, daß mit der zu untersuchenden Substanz eine ganze Reihe von Tieren sensibilisiert werden muß (wodurch also gewissermaßen die Empfindlichkeit wieder vermindert wird), die alle nach etwa 14 Tagen mit verschiedenen in Frage stehenden Stoffen nachgeimpft werden müssen, daß erst nach so langer Zeit das Resultat erhoben werden kann, und endlich die Kostspieligkeit, Umständlichkeit und schwierige Beurteilung von derartigen Tierversuchen. Es hat deshalb mehr theoretische wie praktische Bedeutung, und zwar dadurch, daß mit ihm am besten die spezifische Konstitution von Organeiweiß innerhalb eines Organismus (durch stärkere Reaktion bei Nachimpfung mit dem gleichen Organ) und die Fähigkeit, Antikörper gegen arteigene Organe zu bilden, zu zeigen sind.

Die heftigere Allgemeinreaktion, die ein mit Tuberkulose infizierter Mensch oder Tier auf eine Tuberkulinimpfung zeigt, gehört ebenfalls hierher. Nach v. Pirquets Beispiel ist diese diagnostisch so wichtige Probe durch lokale Ueberempfindlichkeitsproben, die weniger gefährlich sind, ersetzt worden: intrakutane Injektion, kutane Reaktion durch Auftragen auf die leicht skarifizierte Haut, Einträufeln in die Bindehaut. Proben gleicher Art werden auch mit Aufschwemmungen oder Extrakten aus anderen infektiösen Bakterien, mit Extrakten aus tierischen Parasiten usw. angestellt.

ϑ) Der Nachweis von Toxin und Antitoxin. Die Methode, im Tierversuch Toxin und Antitoxin aneinander zu messen, ist, wie schon 11 B α ausgeführt, besonders von P. Ehrlich so ausgebaut worden, daß sie zur amtlichen Prüfung der Heilsera dienen kann. Zu diesem Zweck wird ein Standardserum, dessen Gehalt an den konventionellen Antitoxineinheiten (11 B α) durch viele Proben festgelegt ist, vollkommen getrocknet und in evakuierten Röhrchen eingeschmolzen, dunkel und kühl aufbewahrt. Von diesem Trockenserum werden Lösungen von bestimmtem Volum und Gehalt (für Diphtherieheilserum entsprechend einer I. E.) hergestellt und damit zunächst die Testgiftlösungen eingestellt. Das sind unter Toluolzusatz kühl und dunkel aufbewahrte ältere Toxinlösungen (filtrierte Kulturen), die nach der anfänglichen Abnahme in ihrer Giftwirkung konstant geworden sind. Sie werden der bestimmten Standardserummenge in steigenden Dosen zugefügt, bis die Menge bestimmt ist, die gerade ein Versuchstier bestimmten Gewichts usw. innerhalb einer bestimmten Zeit tötet; ist in wiederholten Versuchen und für längere Zeit diese Menge als konstant erwiesen, so dient sie nun als Testgiftdosis. Die zu prüfenden Heilsera werden nun umgekehrt der immer gleichen Testgiftdosis in steigenden Mengen zugesetzt, bis die Quantität ermittelt ist, bei der die Versuchstiere ohne

wesentliche Schädigung überleben: daraus wird ihre Stärke berechnet, z. B. ein Serum, von dem $^1/_{500}$ ccm eine Testgiftdosis neutralisiert, ist ein „Fünfhundertfaches". Auf den Etiketten der Serumfläschchen wird aber nicht dies, sondern der Gehalt an Immunitätseinheiten angegeben, die in ihnen enthalten sind. Das Verfahren für andere antitoxische Sera ist dem für Diphtherieheilserum in den Grundzügen gleich.

Um sehr kleine Toxinmengen auszuwerten und geringen Antitoxingehalt überhaupt nachzuweisen, ist dies Verfahren aber nicht geeignet, das mit Rücksicht auf die anzuwendenden hochwertigen Sera und die Zuverlässigkeit einer amtlichen Probe ausgebildet ist. Hierzu haben, wenigstens für Diphterietoxin, Marx und Römer Methoden angegeben, die darauf beruhen, daß auch sehr kleine Mengen dieses Toxins in der Haut örtliche Oedeme und Nekrosen hervorrufen und daß auch diese durch Zufügen entsprechender kleiner Antitoxinmengen vermieden werden. Es werden also Bruchteile eines Kubikzentimeters Flüssigkeit unter, bezw. in die Haut von Meerschweinchen injiziert und bis zu einer Woche die Impfstellen beobachtet; an einem Tiere können gleichzeitig mehrere Probeimpfungen gemacht werden. So wird die kleinste Toxinmenge ermittelt, die eine bestimmte Reaktion auslöst und andererseits durch Zusatz antitoxinhaltiger Flüssigkeit zu ihr, der ihr entsprechende Antitoxingehalt. Auf diesem Wege ist der Toxingehalt im Blute Diphtheriekranker Kinder und der Antitoxingehalt im Blute der Rekonvaleszenten, auch der bei Gesunden und in der Ammenmilch ermittelt worden. Die Empfindlichkeit läßt sich für das Toxin bis auf $^1/_{500}$ der D. l. m. und für das Antitoxin bis zu $^1/_{4000}$ I. E. bringen.

13. **Beziehung der Immunitätsforschung zur Pathologie und zur Physiologie.** Die Immunitätsforschung umfaßt heute nicht nur einen ungeheuren Stoff von einzelnen Tatsachen, durch die sie als selbständiges Wissensgebiet aus der allgemeinen Pathologie herausgehoben worden ist, sie bietet nicht nur technische Hilfsmittel in großer Zahl, die nicht allein zur Heilung, zur Vorbeugung und zur Erkennung von Krankheiten dienen, sondern sich auch in ganz anderen Gebieten der biologischen Forschung verwenden lassen, sondern sie ist zu alledem durch ihre Theorien und durch eine Anzahl von Tatsachen unmittelbar mit den Fragen der allgemeinen Physiologie eng verknüpft: Das Wesen des Stoffwechsels, der Zellernährung, die Bedeutung spezifischer chemischer Reize, die Bildung hochmolekularer Körper von besonderen Eigenschaften auf chemische Reize hin, die Produktion und die Wirkungsweise der Fermente, die Struktur der genuinen Eiweißkörper sind Fragen, die teils zugleich auf ihrem Forschungsgebiet liegen, teils mit ihren Hilfsmitteln bearbeitet werden können. Unter der glücklich geformten Bezeichnung der Allergie sollte sie deshalb auch als ein Kapitel der Physiologie betrachtet werden.

Literatur. *Die wichtigsten Fortschritte der Immunitätslehre sind in unzähligen kleinen Beiträgen in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut. Nur wenige von diesen sind als Sammlungen erschienen oder in Monographien niedergelegt:* **E. Abderhalden,** *Abwehrfermente des tierischen Organismus, 1913.* — **v. Behring,** *Beiträge zur experimentellen Therapie 1899 bis 1904; 1907 bis 1912.* — **P. Ehrlich,** *Gesammelte Arbeiten zur Immunitätsforschung, 1904.* — **Derselbe,** *Beiträge zur experimentellen Pathologie und Chemotherapie, 1909.* — **E. Metschnikoff,** *Immunität bei Infektionskrankheiten, 1902.* — **G. H. F. Nuttall,** *Blood Immunity and Blood Relationship, 1904.* — **Sir A. E. Wright,** *Studien über Immunisierung, 1909.* — **Svante Arrhenius,** *Immunochemie, 1907.* — **v. Pirquet und Schick,** *Die Serumkrankheit, 1905.* — **C. v. Pirquet,** *Allergie, 1908.* — *Als kürzere Lehrbücher sind zu nennen:* **A. Dieudonné,** *Immunität, Schutzimpfung und Serumtherapie, 8. Aufl., 1910.* — **H. Much,** *Die Immunitätswissenschaft, 1911.* — **P. Th. Müller,** *Infektion und Immunität, 5. Aufl., 1913.* — **Jacoby,** *Immunität und Disposition, 1906.* — **P. Römer,** *Die Ehrlichsche Seitenkettentheorie, 1904.* — **Werner Rosenthal,** *Die tierische Immunität 1913.* — **Uhlenhuth und Weidanz,** *Praktische Anleitung zur Ausführung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens, 1909.* — *Dazu noch die Behandlung dieser Kapitel in* **Kolle und Hetsch,** *Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten, 3. Aufl., 1911 und durch* **U. Friedemann** *im Handbuch der Hygiene, herausgegeben von Rubner, Gruber und Fischer, 1913.*

Ausführliche Darstellung der Einzelfragen durch verschiedene Autoren mit vollständigen Literaturangaben finden sich im Handbuch der Technik und Methodik der Immunitätsforschung, herausgegeben durch R. Kraus und C. Levaditi 1909 bis 1911 und im Handbuch der pathogenen Mikroorganismen, herausgegeben durch W. Kolle und A. v. Wassermann, 2. Aufl., 1912 bis 1913. — Die gesamte Literatur findet sich referiert, auch in Form kritischer Sammelreferate in: Centralbl. f. Bakteriologie usw., I. Abt., Refer. seit 1895. Hier insbesondere die offiziellen Referate der Freien Vereinigung für Mikrobiologie. Seit 1908; Zeitschrift für Immunitätsforschung, seit 1909 (Referate seit 1910); Folia haematologica (bis 1908), Folia serologica (1908 bis 1911); Zeitschrift für Chemotherapie und verwandte Gebiete, II. Teil, Refer. (seit 1912); Jahresbericht über die Ergebnisse der Immunitätsforschung. Herausgegeben von W. Weichardt. Seit 1905.

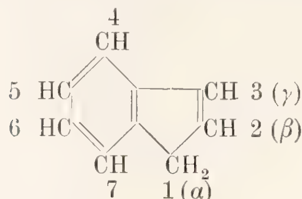
Werner Rosenthal.

Indengruppe.

1. Inden und Hydrinden. 2. Ketoindene oder Indone. Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Zimtsäurederivate. 3. Ketohydrindene, Hydrindone oder Indanone. Carbindogenide und deren Beizenfarbstoffe. 4. Carminsäure, der Farbstoff der Cochenille.

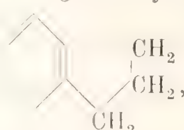
1. Inden und Hydrinden. Die Stammsubstanz dieser Gruppe ist der Kohlenwasserstoff Inden C_9H_8, der zuerst aus seinen synthetisch gewonnenen Derivaten (s. u.), später aber im Jahre 1890 in reichlicherer Menge aus den höher siedenden Anteilen der leichten Steinkohlenteeröle und aus dem Leuchtgase isoliert worden ist. Er ist in den zwischen 175 bis 185° siedenden Oelen bis zu 30% enthalten.

Die Konstitution des Indens wird durch die bizyclische Formel



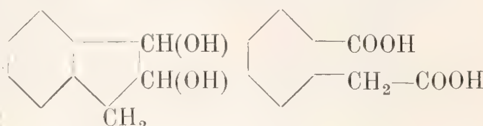
gekennzeichnet, die einen Benzol- und einen Cyklopentadienring enthält. Die acht Wasserstoffatome oder deren Substituenten werden neuerdings meist durch Zahlen, aber auch noch durch Buchstaben in der oben angedeuteten Weise bezeichnet.

Das Inden ist ein farbloses bei 179,5 bis 180,5° siedendes Oel, etwas schwerer als Wasser, d^{15} 1,040. Sein chemisches Verhalten entspricht einerseits dem des Benzols, andererseits dem des Cyklopentadiens. Als Benzolderivat bildet es mit Pikrinsäure ein gut kristallisierendes, schwer lösliches Pikrat, das zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffes aus den Teerölen oder aus dem abgekühlten Leuchtgase technisch hergestellt wird. Das Pikrat ermöglicht vor allen Dingen die Trennung des Indens von seinem ständigen Begleiter, dem Cumaron; es wird im Wasserdampfstrome zu Pikrinsäure und Inden zersetzt. Durch Salpetersäure wird das Inden zu Phtalsäure oxydiert. Als Cyklopentadienderivat zeigt das Inden in ganz hervorragendem Maße die typischen Reaktionen der Aethylenverbindungen. Es addiert Brom und Chlor unter Bildung der gesättigten Dibromide und Chloride; Wasserstoff unter Bildung des Hydrindens



das auch im rohen Pseudocumol aufgefunden wurde und das, im Gegensatz zum Inden, mit konzentrierter Schwefelsäure nicht verharzt.

Das Inden absorbiert begierig Sauerstoff aus der Luft und wird dabei in ein gelbes zähflüssiges Oel übergeführt. Durch Permanganat wird es zunächst in ein Dioxyhydrinden und bei weiterer Wirkung des Oxydationsmittels in Homophtalsäure verwandelt



Dioxyhydrinden Homophtalsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei mäßigem Erwärmen, verwandelt sich das Inden spontan in harzige Polymere.

Außer dieser Autooxydation und der Polymerisation zeigt das Inden die Neigung, unter Zusammenschluß mehrerer Moleküle, Wasserstoff abzuspalten, der dann die noch unveränderten Anteile des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes reduziert. Auf solche Weise entstehen Truxen und Hydrinden. Derartige Erscheinungen sind nach Kraemer jedenfalls dazu berufen, die komplizierten Vorgänge bei der Destillation von Braun- und Steinkohlen, beim Verharzen der Terpene, sowie bei der Bildung der Paraffinöle und Schmieröle aufzuklären.

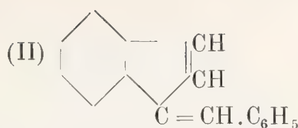
Die beiden 1- oder α-Wasserstoffatome der Methylengruppe sind ganz besonders reaktionsfähig. So gelingt es durch Einwirkung von Natriumamid oder metallischem Natrium auf erwärmtes Inden bei Gegenwart von Ammoniak oder von organischen Basen ein Indennatrium



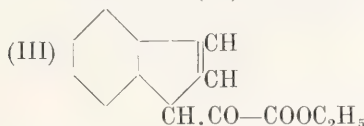
herzustellen, das in neuerer Zeit zur Abscheidung des Indens aus den technischen Rohölen benutzt wird. Das Indennatrium ist eine glasige oder kolophoniumähnliche, bisweilen rote Masse, die durch Wasser momentan zu Inden zersetzt wird.

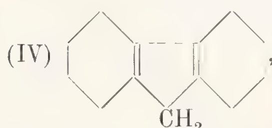
Bei Gegenwart alkalischer Mittel bildet das Inden mit Methyljodid das Methylinden (I), mit aromatischen Aldehyden, z. B. Benzaldehyd das gelbe Benzalinden (II),





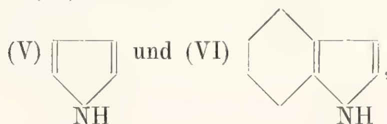
mit Oxalsäureester den Indenoxalsäureester (III). Das Inden verhält sich also in dieser Hinsicht ganz ebenso wie das Cyklopentadien oder wie das Fluoren (IV)





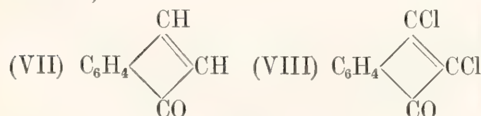
in deren beider Formel das Methylen des Fünfringes ebenfalls unter der lockernden, reaktionserleichternden Wirkung benachbarter Benzolkerne oder Aethylenradikale steht.

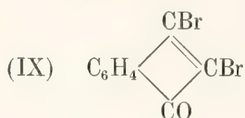
Eine weitere Aehnlichkeit bezüglich der Bildung der Metall- und Alkylderivate zeigt das Inden mit dem Pyrrol (V) und dem Indol (VI)



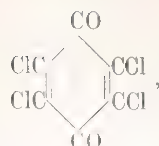
in denen das Imidradikal auch unter dem Einflusse der gleichen reaktiven Radikale steht. Das Inden ist ein Indol, in dem das zweiwertige Imid durch das ebenfalls zweiwertige Methylen substituiert ist. Dieser nahen strukturellen Beziehungen wegen hat man den Namen Inden dem weit länger bekannten Indol nachgebildet.

2. Ketoindene oder Indone. Das Indon (VII) ist bisher nicht bekannt, wohl aber das Dichlor- und das Dibromindon (VIII und IX)



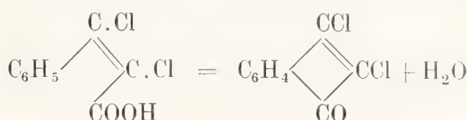


Das erstere ist goldgelb, das andere orangegelb. Ihre Farbe, ferner ihr charakteristischer Geruch und ihre Flüchtigkeit mit Wasser- oder Alkoholdämpfen stellen diese Halogenindone an die Seite der Chinone bezw. Halogenchinone, z. B. des Tetrachlorchinons



Bei beiden Verbindungstypen wird das Auftreten der Farbe durch die konjugierten ungesättigten Radikale, des Carbonyls C = O und des Aethylenradikals —CH=CH— erklärt. Da die Chinone zwei, die Indone nur ein Carbonyl enthalten, hat man die letzteren auch als Halbchinone bezeichnet.

Die beiden Halogenindone entstehen durch Eintragen von Dihalogenzimtsäuren in konzentrierte Schwefelsäure, z. B.

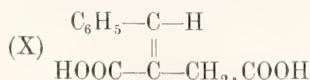


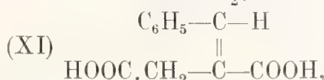
Diese Reaktion, die nicht durchweg für alle Säuren dieser Kategorie zutrifft, hat zu Konfigurationsbestimmungen stereoisomerer Zimtsäurederivate geführt. Von den beiden Dibromzimtsäuren



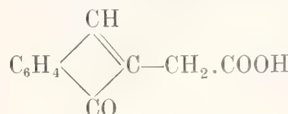
gibt nur die β-Säure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure das Dibromindon. Man hat ihr daher die obige Formel mit Cis-Stellung von C_6H_5 und COOH zuerteilt.

Die Phenylatikonsäure hat die Formel X und die Phenylitakonsäure die Formel XI





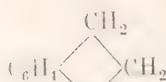
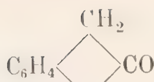
weil nur die erstere die gelbe Indonessigsäure



liefert (Cis-Stellung von Phenyl und Carboxyl); die Phenylitakonsäure bildet unter gleichen Bedingungen lediglich ihr farbloses Anhydrid.

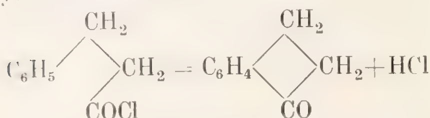
3. Ketohydrindene, Hydrindone oder Indanone. Man unterscheidet Mono-, Di- und Triketohydrindene.

Von den Monoketohydrindenen existieren zwei Isomere, die beide farblos sind,

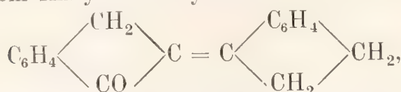



α-Hydrindon $\qquad$ β-Hydrindon
α-Indanon $\qquad$ β-Indanon

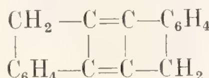
Das α-Hydrindon entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Hydrozimtsäurechlorid



Es kann über sein Oxim durch eine Folge von Reaktionen in das Inden (s. oben) umgewandelt werden (beste Darstellung des Indens aus Zimtsäurederivaten). Das α-Hydrindon kondensiert sich mit Aldehyden und Ketonen, ferner auch mit sich selbst zu einem Anhydro-bis-hydrindon

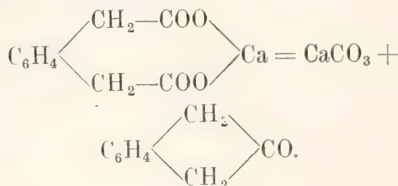


das durch stark wasserentziehende Mittel den polycyklischen Kohlenwasserstoff Truxen

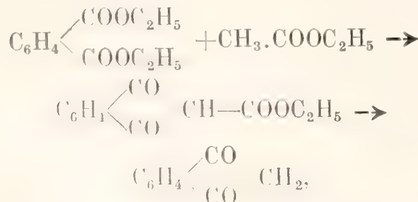


liefert.

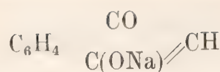
Das β-Hydrindon wird gewonnen durch trockene Destillation des o-phenylendiessigsauren Calciums



Das 1,3-Diketohydrinden oder α,γ-Indandion (1,3), das am besten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phtalsäureester und Essigester und durch nachherige Verseifung des zuerst gebildeten Diketohydrindencarbonsäureesters dargestellt wird

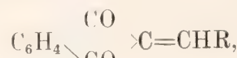


ist das wichtigste unter den Ketohydrindenen. Das Indandion ist farblos, bildet aber gelbe Alkalisalze, die nach der Formel

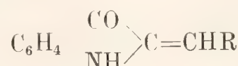


konstituiert sind. Die Salzbildung verläuft also unter intramolekularer Umlagerung des zyklischen Diketons in ein cyklisches Ketoenol (Tautomerie der Indandione).

Durch Kondensation des Indandions mit Aldehyden und Ketonen entstehen farbige Verbindungen vom Typus

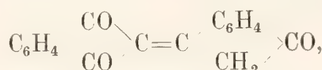


die wegen der konstitutiven Aehnlichkeit mit den Indogeniden

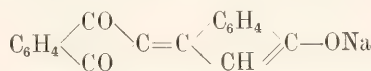


und mit dem Indigo als Carbindogenide bezeichnet werden. Ist das Radikal R z. B. $C_6H_4NH_2$ oder C_6H_4OH, so repräsentieren solche Verbindungen gelbe und rote, basische oder saure Beizenfarbstoffe, die bisher noch keine technische Verwendung gefunden haben.

Durch Wasserabspaltung aus 2 Molekülen Indandion entsteht das Anhydrobisdiketohydrinden oder Bindon



das violette Alkalisalze von der Formel



liefert. Es gehört also ebenso wie das Indandion zu den tautomeren Substanzen.

4. **Carminsäure** ist der früher hochgeschätzte Beizenfarbstoff der Cochenille, die aus den getrockneten Weibchen einer auf Kaktusarten gezüchteten Schildlaus (coccus cacti) besteht. Das mit anderen Zusätzen vermengte Kalk-Tonerdesalz der Carminsäure ist der Carmin, der heute noch in der Malerei Verwendung findet. Das Zinkoxydsalz der Carminsäure diente früher als roter Woll- und Seidenfarbstoff, ist gegenwärtig aber ganz durch die weit billigeren roten Azofarbstoffe verdrängt.

Die Konstitution der Carminsäure ist noch nicht genau ermittelt worden.

Literatur. ***V. Meyer und P. Jacobson,*** *Lehrbuch der organischen Chemie,* **II.** *Bd., 2. Teil. Leipzig 1903.* — ***V. v. Richters,*** *Chemie der Kohlenstoffverbindungen,* **2.** *Bd. Bonn 1913.*

H. Stobbe.

Indexflächen. Wellenflächen. Indikatrix.

Alle drei Flächen beziehen sich auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Schwingungsrichtung (Polarisation) des Lichtes in Kristallen. Bei den regulären (isotropen) Kristallen sind alle drei einschalige Flächen, bei allen übrigen, doppelbrechenden (anisotropen) Kristallen sind Indexflächen und Wellenflächen zweischalige, die Indikatrix einschalige Flächen.

Die Indexflächen stellen die Brechungsindizes in den verschiedenen Richtungen des Kristalls und für die verschiedenen durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen dar. Die Wellenflächen (oder Strahlenflächen) stellen analog die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten dar.

Die Indikatrix wird so konstruiert, daß man in jeder Richtung den Brechungsexponenten des parallel ihr schwingenden Strahles aufträgt. Sie ist bei regulären Kristallen eine Kugel, bei optisch-einachsigen Kristallen (hexagonal, tetragonal) ein Rotationsellipsoid, bei den optisch-zweiachsigen Kristallen (rhombisch, monoklin, triklin) ein dreiachsiges Ellipsoid und gestattet für beliebige Kristalldurchschnitte Art der Doppelbrechung, Schwingungsrichtung und die Brechungsexponenten der die Platte senkrecht treffenden Strahlen direkt abzulesen. Vgl. den Artikel „Kristalloptik".

Indices.

In der geometrischen Kristallographie die Verhältniszahlen der Achsenabschnitte einer beliebigen Fläche zu denen der Grundform. Die Indizes sind stets rationale Zahlen (Gesetz von der Rationalität des Indices). Vgl. den Artikel „Kristallformen".

Indigogruppe.

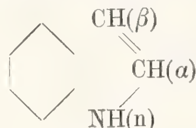
Einschließlich Cumaron-, Benzothiophen- und Indazolgruppe.

1. Indigo. 2. Cumaron. 3. Benzothiophen. 4. Indazol. 5. Dibenzopyrrol. 6. Dibenzofurfuran. 7. Dibenzothiophen.

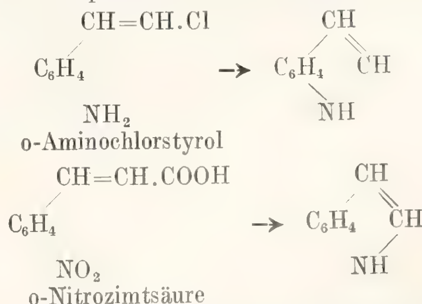
Treten die heterocyklischen Fünfringe: Das Pyrrol, Furfuran, Thiophen und Pyrazol (vgl. den Artikel „Heterocyklische Systeme") mit je einem Benzolring derart zusammen, daß sie mit dem letzteren zwei benachbarte C-Atome gemeinsam haben, so entstehen vier weitere Klassen von Verbindungen, die auch meist durch neue Gruppennamen gekennzeichnet werden. So nennt man die Benzofurfurane noch Cumarone, die Benzothiophene: Thionaphtene und die Benzopyrazole: Indazole. Von besonderer Wichtigkeit unter diesen Verbindungen sind die Abkömmlinge der Benzopyrrol- oder Indolgruppe, welche nach dem hierher gehörenden, wertvollen Farbstoff, dem Indigo, auch als Indigogruppe bekannt ist.

1. Indigo. Ein wesentlicher Teil der Indolverbindungen ist beim Abbau des Indigos aufgefunden worden. In der Hauptsache verdankt man die Erschließung dieses Gebietes den Untersuchungen A. v. Baeyers.

Die Indole lassen sich meist zu o-Aminosäuren des Benzols aufspalten, und umgekehrt aus den letzteren synthetisch aufbauen. Sie haben physiologische Bedeutung, da sie Spaltungsprodukte der Eiweißkörper sind (siehe diese). Als Derivate des Pyrrols geben sie auch die meisten seiner Reaktionen (vgl. „Pyrrol" im Artikel „Heterocyklische Systeme").



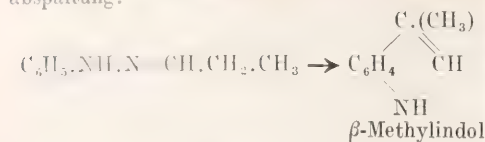
Indol, glänzende Blättchen Fp. 52° Sdp. 245° (Zers.) findet sich in der bei 240 bis 60° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers, sowie im Jasmin- und Orangeblütenöl. Synthetisch dargestellt wird es durch Reduktion seiner sauerstoffhaltigen Derivate wie Oxindol, Indigo und namentlich Indoxyl resp. Indoxylsäure (s. unten). Indol entsteht ferner durch innere Kondensation einiger o-Aminoderivate des Benzols z. B. des o-Aminochlorstyrol und durch Reduktion von o-Nitrokörpern wie o-Nitrozimtsäure.



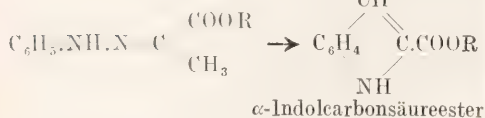
Wichtig ist auch das Auftreten von Indol bei der Pankreasfäulnis von Albuminaten neben Skatol (s. unten).

Alkylindole und Indolkarbonsäuren entstehen beim Erhitzen der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren mit

Chlorzink oder Salzsäure unter Ammoniakabspaltung:

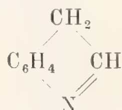


β-Methylindol

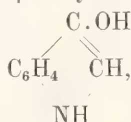


α-Indolcarbonsäureester

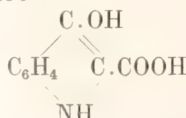
α-Methylindol, Methylketol bildet sich aus Acetonphenylhydrazon analog der Skatoldarstellung. α Substituierte Indole geben mit Aldehyden kondensiert Körper, die durch Oxydation in fuchsinähnliche Farbstoffe — Rosindole — übergehen. β-Methylindol, Skatol findet sich in den menschlichen Fäces. — α- und β-Indolcarbonsäuren entstehen abgesehen von der bereits erwähnten Darstellungsweise, durch Kalischmelze der betreffenden Alkykindole. — l-Tryptophan, Indol-β-alanin, ist ein hydrolytisches Spaltungsprodukt vieler Proteine. — Neben diesen Verbindungen existieren noch eine Reihe Halogen-Phenyl-Naphtalinderivate sowie Sulfosäuren des Indols u. a. Einige Abkömmlinge leiten sich von einer desmotropen Form des Indols, dem sogenannten Indolenin ab:



Die Oxyindolderivate nehmen als Uebergangsstufen zum Indigo eine besondere Stellung ein. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse, das β-Oxyindol oder Indoxyl



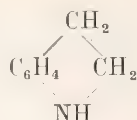
gelbe Kristalle Fp. 85, wird bei der Kalischmelze des Indigos unter Luftabschluß neben anderen Verbindungen erhalten. Andererseits oxydiert sich Indoxyl in alkalischer Lösung bereits an der Luft zu Indigoblau. Ferner entsteht es unter CO_2-Abspaltung aus seiner α-Carbonsäure, der Indoxylsäure



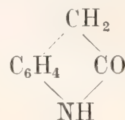
Fp. 123 (Zers.) und durch Kalischmelze des Phenylglycin oder dessen o-Carbonsäure (s. Indigosynthesen). Im letzteren Falle entsteht zuerst Indoxylsäure.

Mit Kaliumpyrosulfat liefert Indoxyl das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure, das auch im Harn der Pflanzenfresser vorkommt.

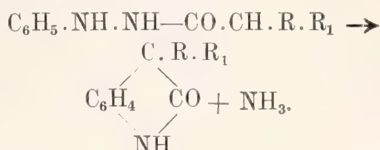
Die Hydroindolderivate, auch Indoline genannt, leiten sich vom Dihydroindol ab



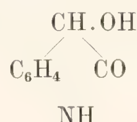
Von den Indolinen sind wiederum die sauerstoffhaltigen Vertreter, die Indolinone und Indolinole die bemerkenswertesten. Das Oxindol, α-Indolinon



Fp. 120° und seine Homologen entstehen durch Erhitzen der Phenylhydrazide einiger Fettsäuren mit Kalk:

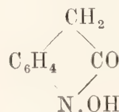


Das Dioxindol, β-Oxy-α-Indolinon

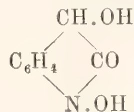


bildet sich sowohl durch Oxydation von Oxindol, als auch durch Reduktion des Isatins.

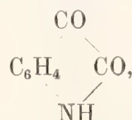
Es existiert ferner noch ein n, α-Dioxindol



und ein n, α, β-Trioxindol

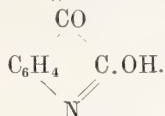


Isatin, Diketodihydroindol

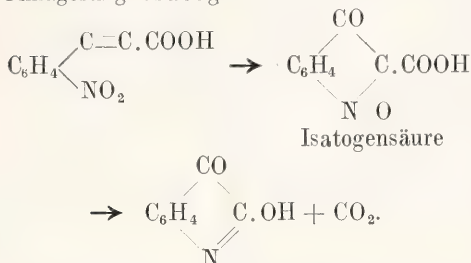


orangerote Prismen, Fp. 201° entsteht durch Oxydation von Oxindol, Dioxindol oder Indigo. In der angeführten „Laktamform" scheint das freie Isatin nicht existenzfähig zu sein; man nennt daher die Abkömmlinge dieser Diketoform Pseudo-oder ψ-Isatin-

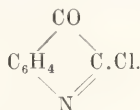
verbindungen. Dem freien Isatin kommt wahrscheinlich die „Laktimformel" zu:



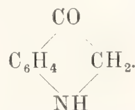
Es entsteht aus o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4(\overset{2}{no_2})C{\equiv}\overset{1}{C}.COOH$ durch Kochen mit Alkali; intermediär bildet sich hierbei durch Umlagerung Isatogensäure



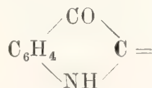
Isatin ist noch weiter oxydierbar mit Chromsäure zum Isatosäureanhydrid. Mit Ammoniak und primären Aminen bilden sich die Imesatine. Isatin kondensiert sich mit Phenolen und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe unter Wasseraustritt; mit Thiophen gibt es den blauen Farbstoff Indophenin (Indopheninreaktion). Mit PCl_5 bildet Isatin ein Chlorid



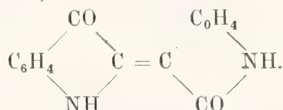
Wie Isatin so kann auch das Indoxyl (vgl. früher) in einer Pseudoform reagieren:



Dies Pseudoindoxyl kondensiert sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu sogenannten Indogeniden. Das zweiwertige Radikal:



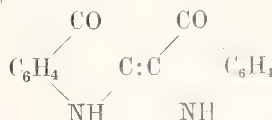
wird Indogen genannt. Aus Pseudoindoxyl und Pseudoisatin erhält man das Indogenid des letzteren, das Indirubin:



Es ist ein dem Indigo isomerer, blauer Farbstoff, der im natürlichen Indigo sich vorfindet (vgl. den Artikel „Farbstoffe"). Indigo selber kann als ein Diindogen (Verknüpfung zweier Indogenradikale vgl. später) aufgefaßt werden. Eine Reihe derartiger sogenannter indigoider Farbstoffe ist namentlich durch die Arbeiten von P. Friedländer bekannt geworden. Im allgemeinen entstehen sie durch Kondensation von Isatin mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige CH_2-Gruppe haben und enthalten alle die gleiche chromophore Gruppe (vgl. den Artikel „Farbstoffe").

Indigoblau, Indigotin ist ein schon im Altertum bekannter und geschätzter Farbstoff (Indicum). Er verbreitete sich jedoch erst im Anfang des 16. Jahrhunderts nach Auffindung des Seeweges nach Ostindien in Europa. Indigo kommt als Glukosid in verschiedenen Indigoferaarten namentlich in Indien vor; geringe Mengen enthält der Waid (Europa). Zur Gewinnung des Farbstoffes werden diese Pflanzen mit Wasser übergossen, durch Gärung wird das Glukosid gespalten in Glukose und Indoxyl; letzteres geht mit in Lösung und durch den Luftsauerstoff wird aus der gelben Flüssigkeit der Indigo abgeschieden, der noch einer eingehenden Reinigung unterworfen werden muß. Die besten natürlichen Sorten enthalten 70 bis 80% Indigo; außerdem Indigoleim, Indigobraun- und rot, Substanzen von unbekannter Struktur. — Die Konstitutionserforschung des Indigos hat nun einige Jahrzehnte in Anspruch genommen. Zur Zeit der Alchymisten galt der Indigo als ein Metall oder Mineral. 1841 gelang es Erdmann und Laurent gleichzeitig Indigo mit Salpetersäure zu Isatin zu oxydieren. 1880 bis 1883 konnte A. v. Baeyer endgültige Konstitutionsbeweise und Darstellungsmethoden (o-Nitrobenzaldehyd und Aceton) geben. Für die technische Herstellung im großen Maßstabe ist die Synthese von Heumann 1890 von Wichtigkeit geworden (aus Phenylglycin oder dessen Carbonsäure). Dank dieser Entwickelung ist heute der natürliche Indigo namentlich in Deutschland fast ganz vom künstlichen verdrängt worden, der überdies noch bedeutend reiner ist als der Pflanzenindigo (97 bis ca. 99,5%). 1912 hatte die deutsche Indigoausfuhr einen Wert von ca. 40 Mill. M. erreicht.

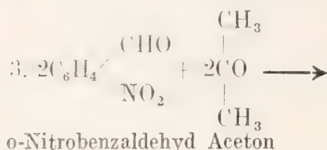
Indigoblau

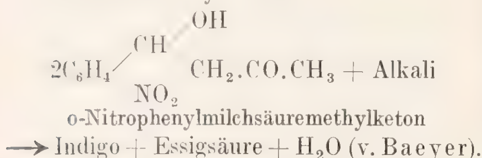


ist ein dunkelblaues Pulver, das sublimiert kupferartig glänzende Prismen bildet; sein Dampf ist violettrot. In den meisten Medien ist er unlöslich; ziemlich leicht in heißem Anilin, Terpentinöl und geschmolzenem Paraffin; schwerer in einer Mischung von 5 Raumteilen Eisessig und 1 Raumteil H_2SO_4 konz. Von den zahlreichen Indigosynthesen seien nur einige der wichtigsten hier angegeben:

1. Reduktion von Isatin resp. Isatinchlorid.

2. Oxydation von Indoyxl und Indoxylsäure.

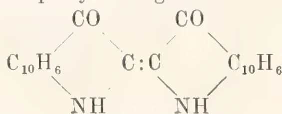




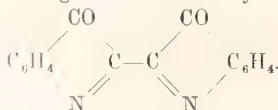
→ Indigo + Essigsäure + H_2O (v. Baeyer).

4. Die technisch wichtigsten Indigosynthesen sind, wie bereits erwähnt (Heumann), die über das Phenylglycin (aus Anilin) und über die Phenylglycincarbonsäure (aus Naphtalin). Näheres über die Darstellung vgl. in dem Artikel „Farbstoffe".

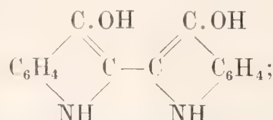
Die Substitutionsprodukte des Indigos sind sehr zahlreich. Halogen- namentlich Bromindigotine spielen als Farbstoffe eine Rolle (Tetrabromindigo: Cibablau); sie können durch direkte Halogenisierung des Indigos erhalten werden. P. Friedländer gelang es, aus 12 000 Purpurschnecken 1,4 g eines Farbstoffes zu isolieren, der mit einem Dibromindigo identisch ist. Er ist der bereits von Plinius beschriebene kostbare Purpur des Altertums. — Nitroderivate (aus Nitroisatin) sind reduzierbar zu den betreffenden Aminoverbindungen. — Alkylindigotine entstehen analog dem Indigo. — Napthylindigotine



bilden sich aus Naphtylaminen mit Chloressigsäure und Kali. — Indigosulfosäuren: Bei Behandlung des Indigos mit kalter konzentrierter H_2SO_4 erhält man erst eine grüne Lösung; nach dem Erwärmen die Monosulfosäure (Phönicinschwefelsäure), deren Salze purpurrot gefärbt sind. Indigodisulfosäure (Sächsischblaufärberei) erhält man neben der Trisulfosäure bei Anwendung rauchender Schwefelsäure. Die Alkalisalze der Disulfosäure kommen als teigförmiges Indigcarmin in den Handel. — Durch nicht zu weit gehende Oxydation des Indigos entsteht Dehydroindigo.

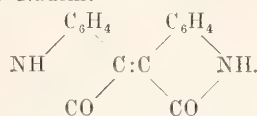


Von besonderer Bedeutung ist das Hydroindigotin oder Indigweiß. Da wie erwähnt Indigo schwer löslich ist, muß er für die Färberei in eine lösliche Form übergeführt werden. Dies geschieht durch die „Verküpung" des Indigos (vgl. den Artikel „Farbstoffe") mit Hilfe von Reduktionsmitteln wie Ferrosulfat, Zinkstaub und Alkali oder Kalk, Hydrosulfit u. a. Das hierbei sich bildende Indigweiß, kann als ein Diindoxyl aufgefaßt werden:

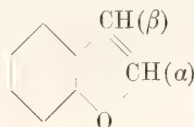


es ist in reinem Zustande weiß, in Alkalien, Alkohol und Aether löslich und oxydiert sich an der Luft leicht wieder zu Indigoblau. Nach neueren Untersuchungen von A. Binz beruht die Küpenbildung nicht auf Anlagerung von Wasserstoff, sondern auf Entziehung von Sauerstoff.

Ein Isomeres des Indigos, das Isoindigotin, ist aus Oxindol und Isatin hergestellt worden. Granatrote Nadeln:

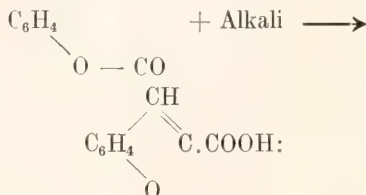


2. Cumaron. Der Stammkörper dieser Gruppe ist ein Benzofurfuran



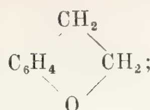
Sdp. 171/2°. Es findet sich mit mehreren Homologen im Steinkohlenteer. Die Cumarone verdanken ihren Namen der Bildung aus α-Bromcumarinen:



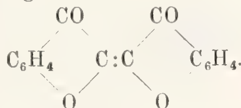


α-Cumarilsäure; diese geht durch Kohlensäureabspaltung in Cumaron über. Ferner entsteht es aus o-Oxychlorstyrol und Kali (vgl. die analoge Indolbildung). Sauerstoffhaltige Orthoderivate der Phenoxyessigsäure bilden leicht Cumarone.

α-Cumarilsäureester erhält man durch Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigester; ein α-Benzoylcumaron aus Salicylaldehyd und Bromacetophenon bei Gegenwart von Kali. — Von den übrigen Abkömmlingen des Cumaron sei neben einer Anzahl Halogen-, Alkyl- und Arylderivaten das Reduktionsprodukt der Cumaron besonders erwähnt, das Dihydrocumaron oder Cumaran:

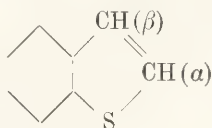


seine Ketoverbindungen sind das α- und β-Cumaranon. Aus α-Nitrocumaranonkalium entsteht mit Brom oder Jod der Biscumaran- oder Oxindigo:

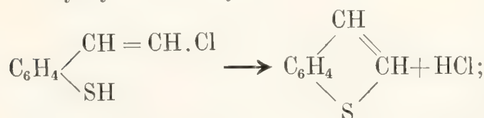


3. **Benzothiophen.** Das Gebiet der Benzothiophene oder Thionaphtene ist erst in letzter Zeit durch die Arbeiten P. Friedländers über den Thioindigo mehr erschlossen worden. Die Verbindungen dieser Gruppe weisen die gleich weitgehenden Analogien mit den entsprechenden Naphtalinderivaten auf, wie die des Thiophens mit den betreffenden Benzolabkömmlingen.

Benzothiophen oder Thionaphten

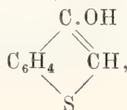


Fp. 32° Sdp. 221° findet sich naphtalinartig riechend im Braunkohlenteer. Aehnlich dem Indol und Cumaron entsteht es aus o-Sulfhydryl-ω-chlorstyrol

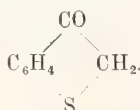


ferner durch Reduktion der β-Oxyverbindung mit Zinkstaub und Eissesig.

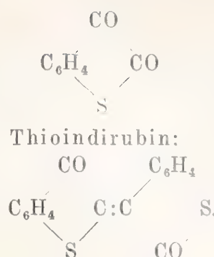
β-Oxythionaphten, Thioindoxyl farb-



lose Nadeln Fp. 71° ist erhältlich aus seiner α-Carbonsäure durch CO_2-Abspaltung, sowie durh Kochen von β-Amidothionaphten mit verdünnten Mineralsäuren. Thioindoxyl verhält sich analog dem Indoxyl; es oxydiert sich in alkalischer Lösung zu Thioindigo und reagiert öfters in einer desmotropen Form:



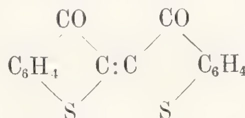
Ebenso vermag es mit Aldehyden und Ketonen gefärbte Thioindogenide zu bilden: mit Thionaphtenchinon oder Thioisatin



entsteht das Thioindirubin:

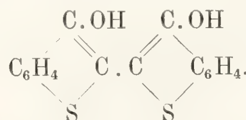
S- und N-haltige Indigoide sind der Thioindigoscharlach R und das Cibaviolett A (vgl. den Artikel „Farbstoffe").

Thioindigorot, das S-haltige Analogon des Indigblau, kann als Dithioindogen aufgefaßt werden:



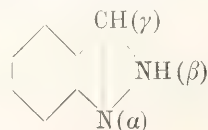
braunrote, glänzende Nadeln aus Nitrobenzol Fp. oberhalb 280°; sie geben stark erhitzt einen orangeroten Dampf. — Die genaue Synthese des Thioindigo über das Thioindoxyl vgl. Farbstoffe.

Weitere Darstellungsarten sind 1. die aus Acethylendichlorid und Thiosalicylsäure, 2. die Oxydation von o-Acetothiophenol durch den Sauerstoff der Luft in alkalischer Lösung. Mittels Verküpung geht auch der Thioindigo in seine Hydroverbindung, das Thioindigweiß über; es kann als Dithioindoxyl betrachtet werden:

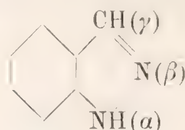


Einige Cibafarbstoffe sind halogenisierte Thioindigotine. Durch Einführung von Alkylox-Alkylthio-Aminogruppen und anderer Substituenten in den Thioindigo erhält man die Helindonfarben (vgl. den Artikel „Farbstoffe"). Naphtylthioindigo ist ein blauschwarzes Pulver.

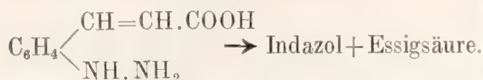
4. **Indazolgruppe.** Indazole sind Benzopyrazole; man kann sie sich entstanden denken, dadurch daß zwei C-Atome des fünfgliedrigen Heteroringes, des Pyrazols (vgl. den Artikel „Heterocyklische Systeme") an einem Benzolringe teilnehmen. Es sind zwei isomere Reihen von Indazolen resp. Indazolderivaten bekannt. Die eine leitet sich vom Stammkörper Indazol:



ab, die andere vom **Isindazol**:



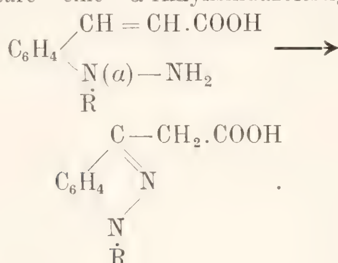
4a) **Indazole.** Sie werden nach folgenden Methoden dargestellt: Durch Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure:



Ferner durch Zersetzung von o-Methyldiazobenzolen. **Indazol** Fp. 146° Sdp. 270° und seine Abkömmlinge sind schwache Basen, die gegen Alkalien beständig, gegen Oxydationsmittel unbeständig sind.

Derivate können sich bilden, indem die Substituenten (Nitro-, Amino-, Oxy-Alkylgruppen u. a.) sowohl an den Benzolring als auch an den Heteroring treten. Von den letzteren seien erwähnt: **β-Oxyindazol** entsteht aus o-Azidobenzaldoxim; es läßt sich leicht zu Indazol reduzieren. — **Methylindazole** entstehen aus o-Hydrazinacetophenonen; **Phenylindazole** durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilinen. — **γ-Indazolcarbonsäure** wird aus der Isatinsäure gewonnen. (Ein Uebergang vom Indol zum Indazol.) — Es existieren auch **Azo-** und **Diazoindazole**; letztere bilden innere Anhydride, sogenannte **Indazoltriazolene**, die sich zu Azofarbstoffen kuppeln lassen. — **Hydroderivate** sind nur von Indazolabkömmlingen bekannt. Die sauerstoffhaltigen **Indazolone** entsprechen den einkernigen Pyrazolonen (vgl. „Heterocyklische Verb."), sind also **Benzopyrazolone**.

4b) **Isindazole.** Sie entstehen ganz analog wie die isomeren Indazole, nur müssen die als Ausgangsmaterial dienenden o-Hydrazinderivate am α-Stickstoffatom substituiert sein: So bildet sich aus o-, α-Alkylhydrazinzimtsäure eine α-Alkylisindazolessigsäure:



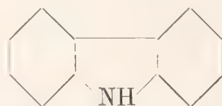
Die Isindazole verhalten sich wie die Vertreter der isomeren Reihe.

Ueber die den Indazolen isomeren **Benzimidazole** vgl. den Artikel „**Heterocyklische Systeme**".

Im Anschluß an die besprochenen vier Gruppen seien noch einige Reihen von **Dibenzoverbindungen** angeführt. In diesen stehen die Heteroringe: Pyrrol, Furfuran und Thiophen zwischen zwei ihnen angegliederten Benzolkernen. Man kann diese Dibenzokörper auch als Imid-Oxyd- und Sulfid des Diphenylens auffassen.

(Dibenzopyrazole existieren nicht, da statt der zur Kondensation nötigen vier C-Atome nur drei im Fünfring vorhanden sind.)

5. **Dibenzopyrrole.** Die Grundsubstanz auch **Diphenylenimid** und **Carbazol** genannt:



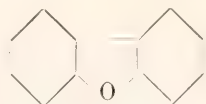
Fp. 238° Sdp. 351° kommt im Rohanthracen vor, welchem es durch die Kalischmelze als Carbazolkalium entzogen wird. Auf synthetischem Wege wird es erhalten, indem man Diphenylamin durch glühende Röhren leitet, durch Entschweflung von Thiodiphenylamin mittels Kupferpulver und ferner aus Diaminodiphenyl durch Erhitzen mit Salzsäure. Die **Carbazole**, wie diese Verbindungen meist genannt werden, sind beständige Körper, die sich ähnlich den Indolen verhalten; sie geben auch die Pyrrolreaktionen (Fichtenspahn und Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure).

Carbazol bildet eine Reihe Derivate, von denen hier die **Hydrocarbazole** erwähnt seien: **Dihydrocarbazol**



entsteht durch Reduktion der Grundsubstanz mit Natrium und Amylalkohol. Auch **Tetra-** und **Hexahydrocarbazole** sind dargestellt worden. Die Tetrahydroverbindung geht durch die Kalischmelze in α-Indolcarbonsäure über. Mit Oxalsäure verschmolzen bildet das Carbazol einen zu den Triphenylmethanfarbstoffen gehörigen Körper das **Carbazolblau** (**Tricarbazolcarbinol**). Auch Carbazole, die Naphtalin und Phenanthrenkerne enthalten, sind bekannt.

6. **Dibenzofurfuran.** Der Stammkörper das **Bibenzofurfuran** oder **Diphenylenoxyd**



Fp. 81° Sdp. 288° kommt im Stubbfett vor, einem Destillationsprodukt der Quecksilbererze in Idria. Synthetisch wird es erhalten durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd oder von Phenylphosphat mit Kalk. Am leichtesten ist es erhältlich aus der Tetrazoverbindung des o-, o-Diaminodiphenyls durch Kochen mit Säuren.

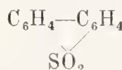
Diphenylenoxyd läßt sich bromieren, nitrieren und reduzieren. Das **Diaminodiphenylenoxyd** liefert substantive Azofarbstoffe. Auch

α- und β-Dinaphtylenoxyde sind hergestellt worden.

7. **Dibenzothiophen.** Dibenzothiophen oder Diphenylensulfid



Fp. 97° Sdp. 333° verhält sich analog dem Diphenylenoxyd. Es entsteht, indem man Phenylsulfid durch glühende Röhren destilliert. Oxydiert bildet es ein Sulfon



Zwei Dinaphtylenthiophene sind dargestellt worden aus Dioxydinaphtylensulfid mit konzentrierter H_2SO_4 und durch Behandlung von Naphtalin mit Schwefel bei Rotglut.

Literatur. ***V. v. Richter,*** *Organische Chemie, Bd. 2, 11. Aufl. Bonn 1913.* — ***E. Wedekind,*** *Heterocyklische Verbindungen. Leipzig 1901.* — ***R. Nietzki,*** *Chemie der organischen Farbstoffe, 5. Aufl. Berlin 1906.* — ***G. Schultz,*** *Chemie des Steinkohlenteers, Bd. 2 Farbstoffe. Braunschweig 1901.* — ***P. Friedländer,*** *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin 1900 bis 1912.* — *Indigo rein. Selbstverlag der Badischen Anilin- und Sodafabrik, 1908.*

K. Schädel.

Induktivität.

1. Definition der Induktivitäten aus der magnetischen Energie. 2. Die induzierten elektromotorischen Kräfte. 3. Die Induktivitäten in Wechselstromkreisen. 4. Die Kapazität von Leitergebilden. 5. Die Resonanz. 6. Berechnung von Induktivitäten. 7. Konstruktion von Induktivitätsspulen. 8. Induktivitätsmessungen unter Verwendung von Gleichströmen. 9. Apparatur für Induktivitätsmessungen unter Verwendung von Wechselströmen. a) Wechselstromquellen. b) Stromindikatoren. c) Widerstände. 10. Induktivitätsmessungen in der Wheatstoneschen Brücke. 11. Messungen mittels Differentialtelephon. 12. Messung der Gegeninduktivitäten.

1. Definition der Induktivitäten aus der magnetischen Energie. Wird ein beliebiges System von Stromleitern von elektrischen Strömen durchflossen, so entsteht bekanntlich im Innern und in der Umgebung der Leiter ein magnetisches Feld. Jedem Punkt im Raum kommt eine magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ und eine magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ zu, die beide in dieselbe Richtung fallen. Das von den Strömen herrührende Feld entsteht nicht ohne einen gewissen Aufwand von Energie; in dem Felde ist also Energie aufgespeichert, es enthält eine ganz bestimmte Energiemenge.

Umgekehrt kann natürlich nach dem Prinzip von der Erhaltung der Energie das magnetische Feld nicht vernichtet werden, ohne daß die in ihm enthaltene Energie in eine andere Energieform übergeführt wird.

Jedes Volumelement dv im Raum enthält einen Betrag an magnetischer Energie, der nach Maxwell der Größe dieses Elementes proportional ist und gleich

$$\frac{1}{8\pi}\,\mathfrak{H}\mathfrak{B}dv \qquad (1)$$

zu setzen ist, wenn $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ in elektromagnetischen cgs-Einheiten gemessen werden; auch die Energie ergibt sich dann in absoluten cgs-Einheiten, d. h. in Erg. Die gesamte im Raum vorhandene Energie erhält man durch Integrieren des obigen Ausdruckes über alle Raumteile, in denen ein magnetisches Feld vorhanden ist.

Der einfachste Fall ist der, daß ein einziger Stromkreis vorhanden ist, z. B. eine Spule von n-Windungen, die von einem Gleichstrom i durchflossen wird. Die Spule befinde sich in einer Umgebung aus nicht ferromagnetischem Material von der Permeabilität μ; μ sei also konstant, es ist z. B. für Luft praktisch gleich eins zu setzen. In diesem Falle erhält man ein mehr oder weniger unregelmäßig verteiltes magnetisches Feld, von dem man aber aussagen kann, daß die Feldstärke $\mathfrak{H}$ in jedem Punkt proportional der erregenden Stromstärke i ist; dasselbe gilt wegen der konstanten Permeabilität auch von der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$. Mithin ergibt sich, daß die magnetische Energie dem Quadrat der das Feld erregenden Stromstärke i proportional ist. Man kann daher setzen:

$$W = \frac{1}{2}\,Li^2 \qquad (2)$$

Den Proportionalitätsfaktor L nennt man den Selbstinduktionskoeffizienten oder die Selbstinduktivität des Leitergebildes (Spule); werden W und i in elektromagnetischen cgs-Einheiten gemessen, so erhält man auch L in diesen Einheiten und zwar hat es die Dimension einer Länge [cm]. Drückt man W und i in den technischen Einheiten

Wattsekunde und Ampere

aus, so erhält man L in

Henry

10^9 cgs-Einheiten (elektromagnetisch) sind gleich 1 Henry.

Aus den Definitionen für magnetische Energie und Selbstinduktivität erkennt man, daß letztere der Permeabilität einer in einem homogenen Material eingebetteten Spule proportional ist (lineare Abhängigkeit von $\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H}$); ferner, daß die Selbstinduktivität abgesehen von der Permeabilität nur von den geometrischen Abmessungen des Leitergebildes (bei Spulen: Spulenform und Win-

dungszahl) abhängt. Insbesondere ist es verhältnismäßig einfach zu erkennen, wie bei gegebener Spulenform die Selbstinduktivität von der Windungszahl einer Spule abhängt. Denkt man sich jede Windung der Spule durch n hintereinandergeschaltete ersetzt, von der jede den n-ten Teil des Querschnittes gegenüber den ursprünglichen besitzt und auch nur den n-ten Teil des Stromes führt, so daß also die die unterteilte Spule durchfließende Stromstärke i/n beträgt, so bleibt das magnetische Feld und damit die magnetische Energie ungeändert. Da aber

$$\frac{1}{2}\, Li^2 = \frac{1}{2}\, n^2 L \left(\frac{i}{n}\right)^2$$

ist, so folgt, daß bei gegebener Spulenform die Selbstinduktivität dem Quadrat der Windungszahlen proportional sein muß. Dieses Gesetz gilt praktisch aber nur angenähert, weil auf den Raum, den die Isolation beansprucht, nicht Rücksicht genommen ist.

Mag nun weiter das magnetische Feld nicht von einem, sondern von zwei Stromkreisen herrühren, die metallisch nicht miteinander zusammenhängen. Der eine Stromkreis führt den Gleichstrom i_1, der andere den Gleichstrom i_2. Dann entsteht ein magnetisches Feld, das sich in jedem Punkte aus zwei Komponenten $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ zusammensetzt, von denen die eine vom Strom i_1 und die andere vom Strom i_2 herrührt. Da die magnetische Energie bei konstanter Permeabilität wieder dem Quadrat des resultierenden magnetischen Feldes proportional zu setzen ist, so kann man dafür folgenden Ansatz machen

$$W = \frac{1}{2}\, L_1 i_1^2 + M i_1 i_2 + \frac{1}{2}\, L_2 i_2^2 \qquad (3)$$

Schaltet man den Strom i_2 aus ($i_2 = 0$), so erkennt man aus der Formel für W, daß L_1 die Selbstinduktivität des Kreises I ist, und ebenso L_2 die Selbstinduktivität des Kreises II. Die magnetische Gesamtenergie beider Kreise ist aber nicht bloß die Summe der beiden Eigenenergien jedes der Kreise, sondern es tritt noch ein drittes Glied auf

$$M i_1 i_2,$$

die wechselseitige Energie. M heißt der gegenseitige Induktionskoeffizient oder die Gegeninduktivität der beiden Kreise. Hat man die Richtungen, in denen man die Ströme i_1 und i_2 positiv rechnen will, festgelegt, so wird, wenn die Ströme in dieser positiven Richtung fließen, das aus $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ resultierende Feld gegenüber den Einzelfeldern entweder verstärkt oder geschwächt. Im ersten Falle ist M ein positives, im zweiten ein negatives Zeichen zu geben. Während also die Selbstinduktivitäten stets positiv sind, kann die Gegeninduktivität sowohl positiv, wie negativ sein. Welches der beiden Zeichen anzuwenden ist, muß in jedem Falle genau überlegt werden.

Man stelle sich z. B. vor, daß die beiden Spulen I und II bifilar miteinander aufgewunden sind, so daß neben jedem Leiter der Spule I ein gleich starker der Spule II liegt; Spule I und II haben also gleiche Form und gleiche Windungszahl, mithin auch die gleiche Selbstinduktivität. Schickt man durch die Spulen zwei Ströme gleicher Stärke, aber entgegengesetzter Richtung, so wird das resultierende magnetische Feld und somit die Gesamtenergie des magnetischen Feldes Null. Jede der Spulen hat für sich eine Eigenenergie vom Betrage $Li^2/2$; die gegenseitige Induktivität muß also negativ sein; denn die gegenseitige Energie muß die Eigenenergie der Spulen vernichten:

$$W = \frac{1}{2}\, Li^2 + \frac{1}{2}\, Li^2 - Mi^2 = 0.$$

Daraus folgt $M = L$ oder die gegenseitige Induktivität von zwei einander gleichen Spulen kann bestenfalls gleich der Selbstinduktivität jeder dieser Spulen sein; jedenfalls nie größer, weil sonst die Energie W einen negativen Wert annehmen müßte.

Für zwei Spulen von beliebiger Form und Windungszahl kann man den Satz aussprechen, daß stets

$$M^2 < L_1 L_2$$

ist. Die Größe

$$k = \sqrt{M^2 / L_1 L_2} \qquad (4)$$

pflegt als Koppelungsfaktor bezeichnet zu werden; sie ist nicht größer als 1 und wird meist in Prozenten angegeben.

Allgemein kann man auf Grund von Betrachtungen, die denen bei der Selbstinduktivität angestellten ähnlich sind, sagen, daß die Gegeninduktivität abgesehen von der Permeabilität, nur von Form und Windungszahl der beiden Spulen, sowie von ihrer gegenseitigen Lage abhängt. Sind äußere Abmessungen und gegenseitige Lage der Spulen gegeben, so ist die Gegeninduktivität dem Produkt der Windungszahlen der beiden Spulen proportional zu setzen. Auch hier ist aber dieses Gesetz wegen der Dicke der Isolierung nicht als streng genau anzusehen.

Selbstinduktivität und gegenseitige Induktivität haben offenbar die gleiche Dimension im absoluten Maßsystem; sie werden also auch in gleichen Einheiten gemessen.

Geht man zu n voneinander getrennten Stromkreisen über, die von den Strömen i_1, $i_2 \dots i_n$ durchflossen werden, so kann man für die gesamte magnetische Energie des Systems folgenden Ansatz machen:

$$W = \frac{1}{2}\, L_{11} i_1^2 + \frac{1}{2}\, L_{22} i_2^2 + \dots + \frac{1}{2}\, L_{nn} i_n^2 + M_{12} i_1 i_2 + M_{13} i_1 i_3 + M_{23} i_2 i_3 + \dots \qquad (5)$$

Die n-Koeffizienten $L_{11}\ L_{22} \dots L_{nn}$ sind die

Selbstinduktivitäten der einzelnen Kreise, die $\frac{1}{2}$ n(n—1) Koeffizienten M_{12}, M_{13}, $M_{23} \cdots$ die gegenseitigen Induktivitäten. Im ganzen ist die magnetische Energie dieses Stromsystems aus n-Kreisen durch n(n + 1)/2 Koeffizienten bestimmt.

Die bisherigen Definitionen setzten Stromkreise voraus, die metallisch nicht miteinander zusammenhängen. Betrachtet man nun eine beliebige Stromverzweigung, so kann man diese jederzeit in einzelne geschlossene Schleifen auflösen, sofern man zuläßt, daß ein Zweig verschiedenen Schleifen angehören kann. Wenn sich z. B. ein Gleichstrom von 10 Amp. in die Zweige 7 Amp. und 3 Amp. spaltet (Fig. 1), so kann man sich das System zerlegt denken in einen Stromkreis BCDEB, der überall, also auch in dem Stück CDE von 10 Amp. durchströmt wird, und eine zweite Schleife, CFEDC, die in der durch die Reihenfolge der Buchstaben gekennzeichneten Richtung vom Strom 3 Amp. durchflossen wird. Das Stück CDE, in welchem der Strom 10—3 Amp. fließt, ist beiden Schleifen gemeinsam. Die magnetische Energie ist dann ohne Schwierigkeit aus den Selbstinduktivitäten der beiden genannten Schleifen und ihrer Gegeninduktivität berechenbar. Diese Zerlegung kann man auch bei den kompliziertesten Stromverzweigungen jederzeit vornehmen, und zwar offenbar deswegen, weil das erste Kirchhoffsche Gesetz besagt, daß in jedem Knotenpunkt die Summe der zufließenden gleich der Summe der abfließenden Ströme ist.

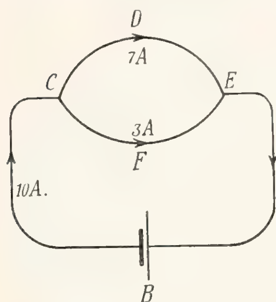


Fig. 1.

Aus diesen Ueberlegungen ergibt sich ohne weiteres, wie die Induktivitäten in verzweigten Stromsystemen zu definieren sind. Man zerlegt das System in eine gewisse Zahl einzelner geschlossener Stromkreise, wo jedem dieser Kreise eine ganz bestimmte Stromstärke zukommt. Dann kann man für jeden dieser so gewählten Kreise, die Selbstinduktivität und gegenseitige Induktivität in derselben Weise wie es bei voneinander getrennten Kreisen geschehen ist, definieren.

Das Wichtige bei diesen Definitionen ist, daß sie nur für geschlossene Kreise gültig sind, und daß man alle Stromgebilde, auch die Verzweigungen, auf solche geschlossenen Kreise zurückführen kann. Andererseits kann diese Definition aber auch nicht versagen, da es nach der Maxwellschen Anschauungsweise nur geschlossene Stromkreise gibt; ungeschlossene Stromkreise sind physikalisch nicht denkbar.

Ebensowenig existiert physikalisch der Begriff der Induktivität für einen ungeschlossenen Stromkreis; da es nicht möglich ist, ein einzelnes Leiterstück mit getrenntem Anfang und Ende herzustellen, das für sich allein von einem Strom i durchflossen wird, während alle übrigen Stromleiter stromlos sind, so ist es auch nicht möglich, das magnetische Feld eines solchen begrenzten Stromleiters anzugeben. Nun wird zwar eine Formel angegeben, wonach das magnetische Feld, welches ein Stromelement idl im Punkt P hervorruft, gleich $i dl \cos \Theta / r^2$ (Fig. 2) ist. Aber dieses Elementargesetz ist nicht beweisbar, es hat nur mathematisch einen Sinn. Und zwar gibt das Integral dieses Ausdruckes, erstreckt über einen geschlossenen Kreis, den richtigen, auch physikalisch meßbaren Wert des magnetischen Feldes. Aus dem theoretisch streng ableitbaren Integral hat man dies Elementargesetz aufgestellt. Das ist rein formell und kann gelegentlich für die Berechnung sehr bequem und von großem Wert sein. Tut man aber den weiteren Schritt, und legt dem Elementargesetz physikalische Realität unter, so macht man den Trugschluß, daß man aus einer Summe, die bekannt ist, auf die Größe der einzelnen Summanden schließt. Das ist im allgemeinen nicht möglich. Dagegen wäre es möglich, ein anders lautendes Elementargesetz aufzustellen, sofern es nur über einen geschlossenen Kreis integriert den richtigen Wert ergibt.

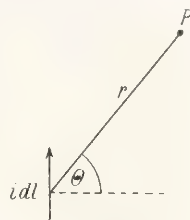


Fig. 2.

Legt man nun ein Gesetz, wie das oben genannte, rein formell zugrunde, so ist es natürlich auch möglich, die Selbstinduktivitäten und gegenseitigen Induktivitäten von begrenzten Leiterstücken, aus den magnetischen Feldern zu berechnen. Sie haben aber auch nur formalen Wert, keine physikalische Bedeutung. Es kann bequem und vorteilhaft sein mit den Induktivitäten derartig begrenzter Stücke zu rechnen und daraus sich die physikalisch reellen Induktivitäten von geschlossenen Stromschleifen zusammenzusetzen.

Diese Ueberlegungen bedürfen noch in einer Hinsicht einer Ergänzung. Wenn in einem Wechselstromkreis ein Kondensator K eingeschaltet wird (Fig. 3), so scheint der

Stromkreis durch das Isoliermaterial des Kondensators unterbrochen zu sein. Nun geht aber nach Maxwell von den geladenen Oberflächen des Kondensators eine elektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ aus und sobald durch eine auf die Belegungen fließende Stromstärke eine Aenderung der Ladung der Belegungen eintritt, muß sich auch die Größe der elektrischen Verschiebung ändern; man findet, daß, wenn i die Stromdichte im Leiter ist, d. i. die Stromstärke pro qcm, dann im Dielektrikum

$$i = \frac{d\mathfrak{D}}{dt}$$

zu setzen ist; jeder Stromfaden im Stromleiter setzt sich im Dielektrikum in einen Verschiebungsfaden fort. Die elektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ an sich ist magnetisch nicht wirksam, wohl aber ihre zeitliche Veränderung und zwar in genau demselben Maße, wie die zugehörige Stromdichte. Durch diesen überaus wichtigen Schritt der Maxwellschen Theorie ist die Geschlossenheit aller Stromkreise wieder hergestellt.

2. Die induzierten elektromotorischen Kräfte. Der Energieinhalt irgendeines Systems erhält erst dadurch Interesse und praktische Bedeutung, daß die Energieformen ineinander verwandelbar sind. Auch bei der magnetischen Energie ist die Untersuchung dieser Verwandelbarkeit von besonderem Interesse.

Wird das magnetische Feld so, wie es bisher stets vorausgesetzr wurde, durch ruhende Stromleiter erzeugt, so entsteht die magnetische Energie des Feldes auf Kosten der den Leitern zugeführten elektrischen Energie. Man denke sich z. B. einen einzelnen eine Spule enthaltenden Stromkreis, der an eine Gleichspannung E gelegt wird, dann lehrt die Erfahrung, daß der Strom i (Augenblickswert) allmählich von Null auf seinen Endwert $J = E/R$ ansteigt, wo R den Gesamtwiderstand bedeutet.

Die in einem Zeitelement dt während des Anstiegs zugeführte Energie

$$E i dt$$

wird eben nur zum Teil zur Erwärmung des Widerstandes R verbraucht, dieser Teil ist:

$$i^2 R dt$$

zu setzen; der andere Teil dient dazu, die magnetische Energie der Felder zu verstärken; es hat die Größe

$$d\left(\frac{1}{2} L i^2\right).$$

Es ergibt sich also:

$$E i dt = R i^2 dt + d\left(\frac{1}{2} L i^2\right)$$

daraus folgt die wichtige Beziehung:

$$E = R i + L \frac{di}{dt} \quad \text{oder:} \tag{6}$$

$$\left(E - L \frac{di}{dt}\right) = R i \tag{6a}$$

Der Ausdruck $L \frac{di}{dt}$ wirkt also wie eine elektromotorische Kraft, die dem von außen angelegten E entgegenwirkt. Man nennt sie die EMK der Selbstinduktion; sie unterscheidet sich von der EMK E wesentlich dadurch, daß man sie in dem Stromkreis nicht lokalisieren kann. Anders ausgedrückt: für die Berechnung der Stromstärke des Kreises wirkt das wachsende magnetische Feld ebenso wie eine elektromotorische Gegenkraft, die man sich ebenso wie die äußere sogenannte eingeprägte EMK in den Stromkreis eingefügt denken darf; es sei aber darauf hingewiesen, daß für andere Erscheinungen, z. B. die Berechnung des gleichzeitig entstehenden elektrischen Feldes dieser Ersatz nicht zulässig ist.

Aus Gl. (6) ergibt sich die Stromstärke zu:

$$i = \frac{E}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{L} t}\right) \tag{7}$$

zur Zeit $t = 0$ ist also $i = 0$, und der Endwert für $t = \infty$ ist $J = i = E/R$.

In der Zwischenzeit wächst die Stromstärke allmählich an und zwar um so langsamer, je kleiner R und je größer L ist. In Figur 4 stellt OA den Stromverlauf dar.

Wird andererseits jetzt E plötzlich ausgeschaltet und der Stromkreis kurz geschlossen, so folgt aus der Gleichung:

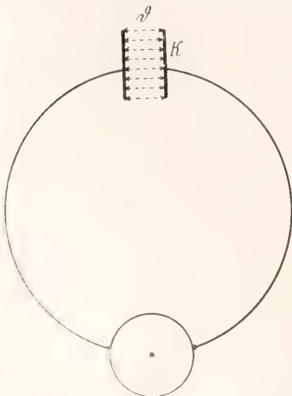


Fig. 3.

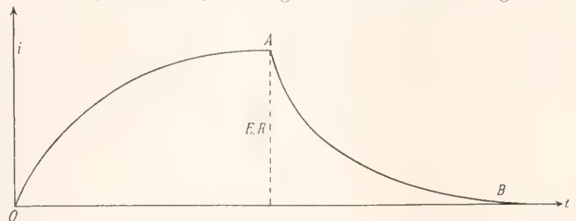


Fig. 4.

$$-L\frac{di}{dt} = Ri$$

die Lösung:

$$i = Je^{-\frac{R}{L}t} \tag{8}$$

Danach nimmt der Strom allmählich von J bis auf 0 ab. Die Kurve AB in Figur 4 zeigt den Verlauf.

Der Strom i kann also weder beim Einschalten plötzlich entstehen, noch beim Ausschalten unmittelbar verschwinden, ebensowenig, wie man einer trägen Masse plötzlich eine Geschwindigkeit erteilen kann oder ihre Geschwindigkeit plötzlich vernichten kann; die Selbstinduktion wirkt also gewissermaßen, wie eine Trägheit. Auch der Vergleich der Formeln für die kinetische Energie der Massen $\frac{1}{2}mv^2$ mit der magnetischen Energie $\frac{1}{2}Li^2$ läßt die Analogie zwischen Selbstinduktivität L und Masse m deutlich hervortreten.

Sind mehrere Stromleiter vorhanden, so ergibt eine Wiederholung derselben Ueberlegungen, wie sie eben angestellt worden sind, daß man die Stromstärken in den einzelnen Kreisen dadurch findet, daß man außer der EMK der Selbstinduktion, die EMK der gegenseitigen Induktion einführt; hat z. B. die Stromstärke im Kreise II in einem bestimmten Augenblick den Wert i_2, so ist die EMK, die sie im Kreise I induziert $-M_{12}\frac{di_2}{dt}$, wobei M_{12} ein positives oder negatives Zeichen haben kann. Sind im ganzen n-Stromkreise vorhanden, so entstehen also in jedem: eine EMK der Selbstinduktion und (n—1) EMK der gegenseitigen Induktion. In welchem Sinne und mit welchem Rechte man von dieser EMK reden darf, ist aus dem vorhergehenden unmittelbar ersichtlich.

Man kann die EMK der Induktivitäten nach dem Vorgang von Faraday auf folgende Weise anschaulich machen: man denke sich eine der Stromschleifen, z. B. I, mit einer beliebigen Fläche so zugedeckt, daß die Stromschleife die Begrenzung bildet (Fig. 5)

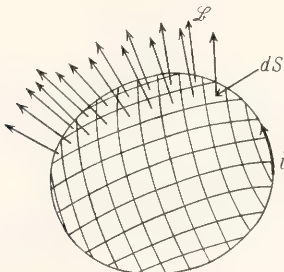


Fig. 5.

und teile die Fläche in eine große Zahl kleiner Flächenelemente und orientiere diese senkrecht zu dem magnetischen Felde, das die Schleife durchsetzt, dann nennt man $d\Phi = \mathfrak{B}dS$ den magnetischen Induktionsfluß, der das Flächenelement dS durchsetzt und

$$\Phi = \int \mathfrak{B}dS$$

den gesamten Induktionsfluß, der durch die Schleife 1 tritt. Diese Bezeichnungsweise ist einer Analogie aus der Hydrodynamik entnommen. Denkt man sich statt des magnetischen Feldes eine bewegte Flüssigkeit derart, daß die Geschwindigkeit in jedem Punkt proportional ist der Stärke der magnetischen Induktion, die durch die bewegte Flüssigkeit ersetzt ist, so wird Φ die in einer Sekunde aus der Oeffnung 1 ausfließende Wassermenge sein.

Mit Hilfe dieser Anschauung hat man die EMK der Induktion gleich $-d\Phi/dt$ zu setzen, und zwar gleichgültig, woher das magnetische Feld stammt; eine Verallgemeinerung ergibt das folgende anschauliche Bild:

Seien n-Stromkreise vorhanden; nur im Stromkreise 1 fließe ein Strom i_1, alle übrigen seien stromlos; das magnetische Feld, welches i_1 hervorruft, ergibt einen Fluß $L_1 i_1$, der die Schleife 1 durchsetzt; ein Teil davon trifft den Kreis 2 und zwar sei $M_{12} i_1$ der Fluß, der Kreis 2 durchsetzt; ein anderer Teil $M_{13} i_1$ durchsetzt Kreis 3 usw.

Sind alle Kreise stromlos, bis auf Kreis 2, der den Strom i_2 führe, so wird

$$L_2 i_2$$

der Fluß, der von i_2 herrührt und Kreis 2 durchsetzt, und

$$M_{12} i_2,\ M_{23} i_3 \ldots M_{2n} i_2$$

sind die Teile davon, die bezw. die Kreis 2, 3 ... n durchsetzen.

Dieselben Betrachtungen führt man für sämtliche Stromkreise durch. Werden nun alle Stromkreise gleichzeitig von den Strömen

$$i_1\ i_2 \ldots i_n$$

erregt, so addieren sich die einzelnen Flüsse, und wenn

$$\Phi_1\ \Phi_2 \ldots \Phi_n$$

die resultierenden Flüsse sind, welche nunmehr die Kreise 1, 2 ... n durchsetzen, so ist offenbar zu setzen:

$$\left.\begin{array}{l} \Phi_1 = L_1 i_1 + M_{12} i_2 + M_{13} i_3 + \ldots + M_{1n} i_n \\ \Phi_2 = M_{12} i_1 + L_2 i_2 + M_{23} i_3 + \ldots + M_{2n} i_n \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Phi_n = M_{1n} i_1 + M_{2n} i_2 + M_{3n} i_3 + \ldots + L_n i_n \end{array}\right\} \tag{8}$$

Es läßt sich beweisen, daß $M_{pq} = M_{qp}$ ist; daher ist im Gleichungssystem (8) auf die Reihenfolge der Indizes keine Rücksicht genommen.

Die magnetische Energie des gesamten Systemes ist:

$$W = \frac{1}{2}\Phi_1 i_1 + \frac{1}{2}\Phi_2 i_2 + \ldots + \frac{1}{2}\Phi_n i_n \quad (9)$$

und die EMK, die in den einzelnen Schleifen induziert werden, sind:

$$-\frac{d\Phi_1}{dt} = -\left[L_1\frac{di_1}{dt} + M_{12}\frac{di_2}{dt} + \ldots\right. \quad (10)$$

Das Gleichungssystem und die Betrachtungen, die dazu geführt haben, sind genau analog, den Gleichungen für das elektrische Feld, das von n-geladenen Körpern herrührt; man hat nur zu ersetzen: den magnetischen Fluß durch den Verschiebungsfluß bezw. die Ladungen der Körper; die Induktivitäten durch die Kapazitäten; die Stromstärken durch die Potentiale. Vgl. den Artikel „Kapazität.

Die Faradaysche Darstellungsweise ermöglicht auch, in einfacher Weise das Vorzeichen der M festzulegen: in jedem Stromkreis wird zunächst willkürlich die Richtung festgelegt, in der die Ströme positiv gerechnet werden sollen; im Anschluß daran wird jedem Kreise nach der sogenannten Korkzieherregel eine positive Achse zugeschrieben. Diese Regel besteht darin, daß Stromstärke und Achse dieselbe Lage zueinander haben, wie Drehrichtung und Fortschreitungsrichtung bei einem Korkzieher (s. Fig. 6).

Der von Strom i_1 herrührende Fluß durchsetzt den Stromkreis 1 in Richtung seiner positiven Achse; die übrigen Kreise können aber von diesem Fluß entweder in Richtung ihrer Achse durchsetzt werden oder entgegen gerichtet. Im ersten Fall sind die M positiv, im zweiten negativ zu wählen.

3. Die Induktivitäten in Wechselstromkreisen. Wenn man eine Wechselspannung, deren Augenblickswert mit e bezeichnet werden möge, an eine Spule legt, so hängen Spannung und Strom durch die Gleichung (6a)

$$e - L\frac{di}{dt} = Ri \text{ (R = Widerstand)}$$

zusammen. Verläuft i sinusförmig, so wird di/dt proportional dem Cosinus, d. h. es ist gegen Strom i in der Phase um 90° nach vorwärts verschoben; wendet man die geometrische Darstellung der Wechselströme durch Vektoren an, so stehen also die Vektoren für Ri und L di/dt aufeinander senkrecht. Die algebraische Zusammensetzung ergibt e. (s. Fig. 7). Aus der Figur ersieht man, daß der Strom in der Phase hinter der Spannung um einen Winkel φ zurückbleibt; die Berechnung ergibt:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\omega L}{R} \quad (\omega = 2\pi.\ \text{Frq.}) \quad (11)$$

φ wird also um so größer, je kleiner der Ohmsche Widerstand ist und um so größer Selbstinduktivität und Frequenz werden. Bedeuten E und J die sogenannten Effektivwerte von Spannung und Strom, so wird

$$E/J = \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2} \quad (12)$$

der sogenannte Scheinwiderstand; für Leitergebilde mit vernachlässigbar kleiner Selbstinduktion ist der Scheinwiderstand gleich dem Ohmschen. Andererseits kann auch bei kleiner Selbstinduktion, aber sehr hoher Frequenz ωL so groß werden, daß auch ein nennenswerter Ohmscher Widerstand dagegen zu vernachlässigen ist.

Nach den vorherigen Betrachtungen kann es so scheinen, daß die Induktivitäten aus der durch sie verursachten EMK anschaulicher und besser definiert werden können, als aus der magnetischen Energie. Dieser Schluß ist aber irrig. Um das zu zeigen, wollen wir ein beliebiges von Strömen herrührendes pulsierendes magnetisches Feld betrachten und in dieses Feld einen metallischen Ring mit verhältnismäßig großem Querschnitt bringen. Will man die Selbst- und Gegeninduktivitäten aus der induzierten EMK berechnen, so gerät man in Verlegenheit. denn man weiß nicht, ob man als Grenzlinie für den Induktionsfluß Φ die innere Linie abcd (Fig. 8) oder die äußere a'b'c'd'

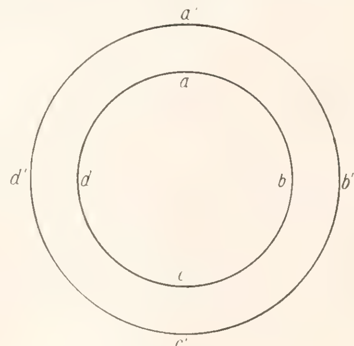


Fig. 8.

oder eine zwischen beiden liegende zu wählen hat. Je nach der Begrenzung, die man wählt, hat natürlich Φ und damit auch $d\Phi/dt$ einen anderen Wert. Die auf diesem Wege definierten Induktivitäten erhalten also einen dementsprechend unbestimmten Wert. Man muß eine mittlere Induktivität einführen, die am einfachsten aus der magnetischen Energie definiert wird.

Um dies klar hervortreten zu lassen, sei

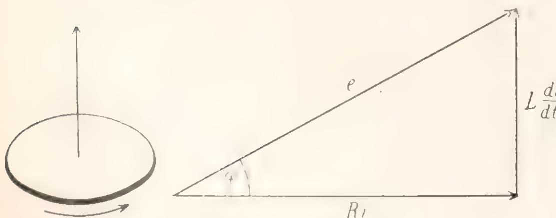


Fig. 6. Fig. 7.

zunächst darauf eingegangen, wie die Induktivität auf den Widerstand des Stromleiters wirkt. In jedem kreisförmigen Stromfaden des soeben behandelten Beispiels wirkt im allgemeinen eine andere EMK., da der durchsetzende Induktionsfluß für die Fäden entsprechend den verschieden großen Durchmessern im allgemeinen verschieden ist. Die Folge davon ist, daß auch die Stromdichte von Faden zu Faden nach Stärke und Phase sich ändert. Oder anders ausgedrückt: die Stromstärke eines Wechselstromes verteilt sich im allgemeinen ungleichmäßig über den Querschnitt. Als Augenblickswert der Stromstärke, die der Draht durchfließt, bezeichnet man dann den Mittelwert der Stromstärken genommen über den Querschnitt. Ist i der Augenblickswert der Stromdichte, die also in einem bestimmten Augenblick von Querschnittselement zu Querschnittselement einen anderen Wert annimmt, so bezeichnen wir

$$M_q(i) = \frac{1}{Q}\int i\,dq \qquad (13)$$

als den Mittelwert der Stromdichte, genommen über den Querschnitt Q; der Augenblickswert der gesamten Wechselstromstärke, die den Querschnitt durchfließt, ist daher

$$i = QM_q(i) = \int i\,dq \qquad (14)$$

Ist R der mit Gleichstrom gemessene Widerstand eines Leiterstückes, so wird daher

$$iR$$

der mittlere Augenblickswert des Ohmschen Spannungsabfalles. Hieraus den Effektivwert zu berechnen, hat nicht viel Wert, weil er nicht benutzt werden darf, um daraus die Joulesche Wärme durch Multiplikation mit J zu berechnen. Die Joulesche Wärme wird vielmehr durch Summierung der in den einzelnen Stromfäden erzeugten Wärme berechnet. Ist σ der spezifische Widerstand, so ist die in einem Stromfaden erzeugte Wärme

$$M_t(i^2 dq\sigma l),$$

wo M_t den über eine Periodendauer genommenen zeitlichen Mittelwert bedeutet. Die gesamte Joulesche Wärme wird daher

$$A_J = QM_qM_t(i^2 dq\sigma l) \qquad (15)$$

Es ist nun bequemer diesen Ausdruck in gewohnter Weise gleich

$$J^2 R_r$$

zu setzen, wo J der aus der mittleren Augenblicksstromstärke berechnete Effektivwert ist, d. h.

$$J^2 = M_t(i^2) = Q^2 M_t M^2_t(i)$$

R_r ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Dimension eines Widerstandes hat; er berechnet sich zu:

$$R_r = \frac{\sigma l}{Q}\,\frac{M_q M_t(i^2)}{M_t M^2_q(i)} \qquad (16)$$

Der Quotient der Mittelwerte gibt also an, um wieviel der Ohmsche Widerstand $\sigma l/Q$ geändert werden muß, um den Wechselstromwiderstand R_r zu ergeben. Es läßt sich zeigen, daß letzterer stets größer als der Ohmsche ist.

Wir sind also zu folgendem Ergebnis gelangt: wird ein Widerstand R vom Gleichstrom J durchflossen, so wird dadurch eine gewisse Joulesche Wärme erzeugt. Schickt man einen Wechselstrom hindurch, der denselben Effektivwert hat, so ist die Wärmeentwickelung infolge der durch Induktionswirkungen verursachten ungleichmäßigen Stromverteilung größer. Vom Standpunkt der Energieumwandlung in Wärme aus verhält sich also der Leiter ebenso, als wenn eine Widerstandserhöhung eingetreten ist. Man definiert deshalb den Widerstand nicht aus dem Ohmschen Spannungsverlust, sondern aus der Jouleschen Wärme.

Im Zusammenhang mit dieser Definition steht es, daß man vernünftigerweise in den komplizierteren Fällen auch die Induktionskoeffizienten aus der magnetischen Energie definieren wird. Betrachtet man einen einzelnen Stromkreis, so geht man davon aus, daß die dem Kreise von außen in der Zeit dt zugeführte Energie

$$ei\,dt$$

aufgewandt wird zur Erzeugung von Joulescher Wärme und zur Veränderung der magnetischen Energie; die Joulesche Wärme setzt man:

$$i^2 R_r\,dt$$

die Vermehrung der magnetischen Energie

$$d\left(\frac{1}{2}L_r i^2\right)$$

so daß:

$$ei = i^2 R_r + \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}L_r i^2\right) \qquad (17)$$

wird.

Ebensowenig aber wie R_r mit dem Gleichstromwiderstand R übereinzustimmen braucht, ebensowenig wird im allgemeinen die aus der Gleichstromverteilung definierte Induktivität L gleich der aus der letzten Gleichung definierten L_r sein. Man braucht sich ja nur zu vergegenwärtigen, daß die ungleichmäßige Stromverteilung über die Querschnitte der Leiter auch eine Veränderung des magnetischen Feldes zur Folge haben wird. Man wird nicht einmal mehr sagen können, daß das magnetische Feld eines einzelnen Stromkreises in jedem Punkt dem Mittelwert der Stromdichten, genommen über einen Querschnitt, proportional ist. Wenn also trotzdem die magnetische Energie $= \frac{1}{2}L_r i^2$ gesetzt wird, so liegt darin eine gewisse Willkür, und L_r verliert die Eigenschaft

von L, daß es allein von den Abmessungen und der Permeabilität der Stoffe, die das Feld durchsetzt, abhängt. Es wird vielmehr auch von der Frequenz und der Kurvenform des Stromes i in gewissem Grade abhängen.

Aber die so gegebene Definition hat den großen Vorteil, daß sie auf der Beziehung

$$ei = R_r i^2 + \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} L_r i^2\right)$$

beruht, aus der durch Division mit i die wichtige Gleichung (6)

$$e = R_r i + L_r \frac{di}{dt}$$

und alle daraus abgeleiteten Beziehungen über Phasenverschiebung, Scheinwiderstand usw. erhalten bleiben, und ebenso durch Bildung des Mittelwertes

$$M(ei) = R_r J^2 \qquad (18)$$

Während $R_r > R$ ist, ergibt sich für L_r im allgemeinen die Ungleichung

$$L_r < L.$$

Die wirksame Induktivität L_r nimmt mit wachsender Frequenz ab.

Die vorherigen Betrachtungen sind natürlich sinngemäß zu wiederholen, wenn mehrere Stromkreise vorhanden sind. Die gegenseitigen Induktivitäten weichen aber in den meisten Fällen für Gleichstrom und Wechselstrom nur sehr wenig voneinander ab.

Die Definition der Induktivitäten aus der magnetischen Energie hat den Vorteil, daß sie auch ohne weiteres auf Leitergebilde übertragen werden kann, die sich in der Nähe ferromagnetischer Materialien befinden. Da aber die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ im Eisen der magnetischen Feldstärke nicht mehr proportional gesetzt werden darf, so folgt, daß L_r in diesem Falle nicht nur von Frequenz und Kurvenform, sondern auch von der Stromstärke selber abhängt. Man tut aber damit dem Ausdruck $\frac{1}{2} L_r i^2$ so viel Gewalt an, daß man in diesen Fällen häufig davon absieht, die Induktivitäten zahlenmäßig zu bestimmen und anzugeben.

4. Die Kapazität von Leitergebilden. Es gibt aber noch eine weitere Erscheinung, die den Begriff der Induktivität kompliziert und die Definition erschwert. Denken wir uns ein beliebiges von Gleichstrom durchflossenes Stromsystem, so entsteht außer dem magnetischen Feld auch ein elektrisches. Die elektrischen Kraftlinien beginnen und enden auf den Stromleitern bezw. den Leitern der Umgebung (Erde); an den beiden Enden einer elektrischen Kraftröhre (vgl. den Artikel „Elektrisches Feld") ruhen auf den Oberflächen der Leiter gleich große Elektrizitätsmengen von entgegengesetztem Vorzeichen; sie bildet einen Kondensator. So lange Ströme und Spannungen gleichgerichtet und konstant sind, hat das auf die Größe des magnetischen Feldes und die Stromstärke nicht den geringsten Einfluß. Unsere Definition der Induktivitäten bleiben also unverändert gültig.

Anders wird aber die Sache, wenn die Leitungen von Wechselströmen durchflossen werden. Betrachten wir z. B. eine lange aus zwei parallelen Drähten bestehende am Ende kurz geschlossene Hin- und Rückleitung, die an eine elektrische Energiequelle gelegt wird (Fig. 9). Sei

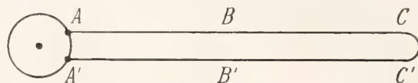


Fig. 9.

letztere zunächst eine Gleichspannung, so besteht zwischen den Punkten AA' eine verhältnismäßig große Spannung, zwischen B und B' hat sie etwa die halbe Größe und zwischen C und C' ist sie Null; dementsprechend ist die elektrische Feldstärke, die zwischen Hin- und Rückleitung besteht, am Anfang der Doppelleitung groß und nimmt am Ende bis zu Null ab, in derselben Weise verteilen sich die Elektrizitätsmengen, die auf der Oberfläche der Drähte ruhen. Ersetzt man jetzt die Gleichstromquelle durch eine Wechselstromquelle, so müssen auch die Elektrizitätsmengen in AA' im Takte der Energiequelle ihre Vorzeichen wechseln; das ist nur dadurch möglich, daß ein Lade- und Entladestrom entsteht, der von A über CC' nach A' fließt. Dadurch wird die ursprünglich vorhandene Stromstärke in A und A' wenig verändert, wohl aber in C und C'. Es ist leicht einzusehen, daß die Ladestromstärke zunimmt, wenn man von A nach C geht. Es ist weiter klar, daß diese Ladeströme sowohl die Joulesche Wärme, als das magnetische Feld verändern müssen, d. h. R_r sowohl wie L_r werden durch die Kapazitätswirkung verändert.

Natürlich ist es auch hier wieder möglich, sich um die Kapazitätswirkung nicht zu bekümmern und Widerstand und Induktivität aus der Gleichung

$$ei = R_r i^2 + \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} L_r i^2\right)$$

zu definieren, wobei unter i der Strom zu verstehen ist, der an den Punkten des Leitergebildes auftritt, zwischen denen die Spannung e herrscht. Die Kapazitäten sind dann in den Größen R_r und L_r in nicht näher anzugebender Weise enthalten.

Es gibt aber viele Fälle, wo die Kapazitätswirkung in verhältnismäßig einfacher Weise explizite berücksichtigt werden kann.

Diese Fälle sind alle praktisch vorkommenden Spulen und nicht zu lange Parallelleitungen bei mittleren Frequenzen. Bei diesen Gebilden kann man die Wirkungen des elektrischen Feldes ersetzen durch einen Plattenkondensator, der zwischen das Leiterende geschaltet wird (in Figur 10 zwischen AA'). Wenn also die Kapazität C einer Spule angegeben wird, so soll das heißen: zur Berechnung von Strom und Spannung an den Klemmen einer Spule kann man sich die Spule mit ihren magnetischen und elektrischen Feldern ersetzt denken durch einen Widerstand R_ν und eine Selbstinduktivität L_ν und zu beiden parallel geschaltet einen Kondensator C.

Die Spulenkapazität braucht in der Regel nur bei sehr großen Spulen oder sehr hohen Frequenzen berücksichtigt zu werden; oft kann sie ganz vernachlässigt werden.

Es gibt natürlich Fälle, wo die Berücksichtigung der Wirkung eines elektrischen Feldes durch Einführen eines Kondensators nicht mehr statthaft ist. Dahin gehören sehr lange Parallelleitungen bei niederen oder mittleren Frequenzen (Fernleitungen für Energieübertragung) und kurze Parallelleitungen bei Hochfrequenz (Lechersches Drahtsystem). Hier entstehen durch die Wechselwirkungen zwischen magnetischem und elektrischem Feld Wellen der Spannung und Stromstärke. In diesem Falle, auf den hier nicht näher eingegangen werden kann, sind die Begriffe Induktivität und Kapazität nur auf kurze Stücke der Leiter anwendbar.

5. Die Resonanz. Weiter oben ist auseinandergesetzt worden, daß eine in einen Wechselstrom eingeschaltete Spule eine Verzögerung des Stromes gegen die Spannung bewirkt. Es ist das also gerade die entgegengesetzte Wirkung, wie die, die ein Kondensator bewirkt (vgl. den Artikel „Kapazität"). Hieraus ergibt sich der Schluß, daß es möglich sein muß, die Wirkung einer Selbstinduktivität L durch einen Kondensator C zu kompensieren; das ist in der Tat der Fall. Werden beide in Reihe geschaltet, so ist

$$\omega^2 LC = 1 \quad (\omega = 2\pi . \mathrm{Frq}) \qquad (19)$$

die Bedingung dafür. D. h. unter dieser Bedingung verhält sich der Kreis ebenso, als ob nur Widerstand eingeschaltet wäre. Spannung und Strom am Ende eines solchen Kreises sind miteinander in Phase. Die eigentümliche Beziehung zwischen Kapazität und Induktivität tritt noch deutlicher hervor, wenn man einen auf die Spannung E geladenen Kondensator C durch eine Spule schließt, deren Induktivität L sei und deren Widerstand vernachlässigbar klein ist. Anfangs ist nur die elektrische Energie $\frac{1}{2} CE^2$ vorhanden; wenn nun der Kondensator sich durch die Spule entlädt, so nimmt offenbar die elektrische Energie ab und die Energie des magnetischen Feldes, das von dem Entladestrom herrührt, zu. Ist der Kondensator entladen, d. h. die elektrische Energie Null, so hat der Entladestrom J seinen Höchstwert und die gesamte elektrische Energie ist in magnetische umgewandelt; d. h. es ist:

$$\frac{1}{2} CE^2 = \frac{1}{2} LJ^2$$

Der Strom nimmt nun wieder ab, und lädt den Kondensator im entgegengesetzten Sinne auf. So geht das Spiel fort, es entsteht ein Wechselstrom und die Energien pendeln zwischen elektrischen und magnetischen hin und her, so wie beim mechanischen Pendel zwischen potentieller und kinetischer Energie der schwingenden Masse.

Da der Widerstand vernachlässigt werden soll, so besteht zwischen Strom und Spannung an den Spulenklemmen die Beziehung

$$J = E/\omega L$$

Setzt man dies in die Energiegleichung ein, so ergibt sich

$$\omega^2 LC = 1.$$

Ebenso also, wie ein Pendel Eigenschwingungen von ganz bestimmter Schwingungsdauer ausführen kann, können in einem aus Kapazität und Selbstinduktivität zusammengesetzten Kreise durch einen geeigneten äußeren Anstoß elektrische Schwingungen von der ganz bestimmten Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \qquad (20)$$

zustande kommen. Man nennt deshalb ein solches Gebilde einen elektrischen Resonator; elektrische Resonatoren finden namentlich in der drahtlosen Telegraphie weitgehendste Verwendung.

6. Berechnung von Induktivitäten. Die Berechnung der Induktivitäten von Leitergebilden als Funktion der Abmessungen erfolgt definitionsgemäß durch Berechnung des magnetischen Feldes und der sich daraus ergebenden Energie. Die Berechnungen sind größtenteils sehr mühselig, bei manchen Spulenformen hält es sehr schwer, Näherungswerte durch Reihen aufzustellen, die genügend stark konvergieren.

Berechenbar sind die Induktivitäten langer paralleler Leitungen.

Unter den Spulen sind Formeln für solche von verhältnismäßig sehr großer Länge bei kleinem Querschnitt und umgekehrt für weite, kurze Spulen berechnet worden. Namentlich die Formeln für letztere, wenn nur eine Drahtlage vorhanden ist, sind sehr zuverlässig. Die Form der kurzen weiten Spule wird auch vornehmlich angewandt für die Konstruktion der Normalen der Induktivität; man gibt ihnen solche Ab-

messungen, daß sie bei gegebenem Widerstand eine möglichst große Induktivität liefern.

Neuerdings sind auch Formeln für die in der Starkstromtechnik wichtig gewordenen scheibenförmigen Spulen aufgestellt worden.

7. Konstruktion von Induktivitätsspulen. Von einer Normale der Selbstinduktivität wird man in erster Linie eine möglichst große zeitliche Unveränderlichkeit fordern; weiter ist aber zu verlangen, daß die oben erörterten Störungen, die der Wert der Selbstinduktivität bei Wechselstrom erfährt, möglichst gering sind. Es darf daher weder der Stromleiter aus ferromagnetischem Material bestehen, noch darf als Kern oder in der Umgebung der Spule ein ferromagnetischer Stoff angewandt werden. Es hat sich gezeigt, daß diese Forderung von den früher häufig angewandten Spulenkernen aus Serpentin nicht erfüllt wird; statt dessen wendet man heutzutage fast ausschließlich Marmor an, dem zuweilen durch Imprägnation eine schwarze Farbe gegeben wird. Metallteile, die nicht zum Stromkreis der Spule gehören, sind in der Nähe der Spule unzulässig; denn es würden bei Benutzung von Wechselstrom in diesen Teilen Ströme induziert werden, die das magnetische Feld und damit den Wert der Selbstinduktivität ändern. Metallteile, die nicht zu vermeiden sind, wie z. B. Klemmen, werden am besten aus schlechtleitenden Legierungen, wie z. B. Konstantan, hergestellt. Um den Einfluß der ungleichmäßigen Stromverteilung über den Querschnitt der Leiter möglichst zu beseitigen, wählt man keine massiven Drahtquerschnitte, sondern Litzen, deren Leiter aus emaillierten dünnen Drähten zusammengedreht ist. Dadurch kommt jeder Einzeldraht der Litze, wenn sie auf die Spule gewickelt wird, abwechselnd auf die Innen- und die Außenseite der Spule zu liegen und die ungleichmäßige Stromverteilung wird bis zu einem gewissen Grade dadurch aufgehoben.

Auch die Kapazität der Spulen kann durch geeignete Wickelungen klein gemacht werden; bei größeren Spulen muß sie experimentell bestimmt und beim Gebrauch der Spule in Rechnung gezogen werden.

Bei sehr genauen Messungen kommt auch die Kapazität der Spule gegen Erde in Frage. Bei Normalspulen empfiehlt es sich, diese Kapazität dadurch eindeutig festzulegen, daß man die Spulen in einem weiten Kasten, der mit Metallfolie ausgekleidet ist, fest anordnet. Die Metallfolie muß, um das Entstehen von Wirbelströmen zu vermeiden, durch geeignete Schnitte in Streifen zerlegt werden. Bei den meisten Messungen ist aber, wie gesagt, diese Vorsichtsmaßregel nicht erforderlich. Dagegen hat man stets sorgfältig auf die Zuleitungen zu achten: sie können eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen und die Messungen erheblich fälschen. Am zweckmäßigsten ist es, feste Zuleitungen von solcher Länge dem Normal beizugeben, daß die Enden praktisch außerhalb des Feldes der Normalspule liegen. In allen praktischen Fällen wird eine Länge von etwa 1 m genügen. Die Zuleitungen sind dann als ein Teil der Normalspule anzusehen; der Wert der Selbstinduktivität versteht sich mit Einschluß der Zuleitungen.

Normale der Selbstinduktion sind im Bereich von 0,0001 bis 1 Henry im Handel zu haben. Die Rollen 0,1 und 1 Henry sollten stets die Angabe ihrer Kapazität tragen. Sie pflegt in der Größenordnung von $4{,}10^{-5}$ bezw. $1{,}5 . 10^{-4}$ μ F zu liegen. Wird die Kapazität, in Farad gemessen, mit K bezeichnet, so wird der wirksame Widerstand der Rolle

$$R(1 + 2\omega^2 LK)$$

und ihre wirksame Selbstinduktivität

$$L(1 + \omega^2 LK).$$

Die Formeln zeigen, daß Widerstand sowohl, als Induktivität mit dem Quadrat der Frequenz zunehmen und zwar der Widerstand doppelt so stark, wie die Induktivität.

Aus den Rollen der bisher besprochenen Art kann man leicht auch ein Normal für gegenseitige Induktivität machen. Man braucht dazu nur eine Rolle, die für den Wert von L Henry berechnet ist, so zu wickeln, daß man gleichzeitig zwei Drähte miteinander aufwickelt. So entstehen zwei einander gleiche Spulen, die in Reihe geschaltet die Selbstinduktion L besitzen. Jede der Einzelspulen hat dann die Induktivität L/4, und die Gegeninduktivität wird ebenfalls L/4 (s. S. 396). Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in den eben abgeleiteten einfachen Beziehungen und der Einfachheit der Berechnungsweise, der Nachteil darin, daß die Spulen eine große gegenseitige Kapazität besitzen und schwer gut genug gegeneinander isoliert werden können. Besser ist es daher, die beiden Spulen $S_1 S_2$ (Fig. 10) auf demselben Kern in getrennten Nuten unterzubringen.

In der Praxis werden statt der Normale der Induktivitäten mit festem Wert mit Vorliebe sogenannte Variatoren gebraucht. Sie bestehen aus zwei Spulen, von denen die eine fest und die andere beweglich ist, und zwar entweder innerhalb der festen längs ihrer Achse verschiebbar oder besser in ihr drehbar, so daß die Drehungsachse auf den Spulenachsen senkrecht steht. Werden die beiden Spulen so zueinander gestellt, daß die Spulenachsen zueinander senkrecht stehen, so ist ihre gegenseitige Induktivität = 0, fallen die Spulenachsen

miteinander zusammen, so erhält M seinen Höchstwert und zwar ist er je nachdem, ob die als positiv angenommenen Richtungen der Achsen in dieselbe oder entgegengesetzte Richtung fallen, positiv oder negativ.

Werden die beiden Spulen hintereinander geschaltet, so bilden beide zusammen einen Variator der Selbstinduktivität. Die gegenseitige Lage der Spulen liest man mittels eines Zeigers an einer Skala ab. Jeder Zeigerstellung entspricht eine ganz bestimmte gegenseitige bezw. Selbstinduktivität. Um einen möglichst großen Meßbereich zu erhalten, bringt man sowohl auf dem feststehenden, wie auf dem beweglichen Teil nicht eine, sondern mehrere Spulen unter, die man so wählt und schaltet, daß die einzelnen so entstehenden Meßbereiche aneinander schließen.

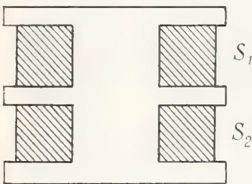


Fig. 10.

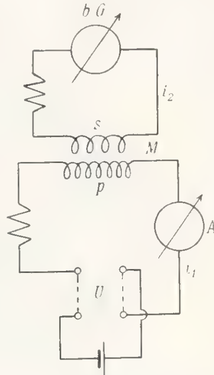


Fig. 11.

Früher wandte man als Normale der gegenseitigen Induktion vielfach eine lange Spule von geringem Querschnitt an, auf die eine vieldrähtige kurze Spule von geringer Länge als sekundärer Kreis aufgeschoben ist. Man wählte diese Form, weil sie der Berechnung verhältnismäßig leicht zugänglich ist. Man hat aber diese Form wieder aufgegeben, weil sie unhandlich ist und weil man es heutzutage vorzieht, den genauen Wert der Induktivität nicht durch Rechnung, sondern durch den Versuch zu ermitteln.

Für Regulierzwecke kommt es weniger auf gut bekannte und unveränderliche Werte der Selbstinduktivität an, wie bei Normalrollen, sondern mehr, bei möglichst kleinem Widerstand, d. h. möglichst kleinem Energieverlust durch Umwandlung in Wärme eine große Selbstinduktivität und damit einen großen Spannungsabfall zu erzielen. Man stattet daher solche Spulen mit Eisenkernen aus, die aus Blechen aufgebaut werden, um das Zustandekommen von Wirbelströmen zu verhüten. Dadurch wird die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ und damit die magnetische Energie sehr vergrößert, während die Steigerung des Energieverlustes durch Hysteresis und Wirbelströme gering ist. Derartige Apparate werden in der Starkstromtechnik als Drosselspulen bezeichnet und dienen dazu, Wechselspannungen ohne wesentliche Energieverluste auf kleinere Werte zu bringen. Vielfach werden sie regulierbar eingerichtet; das geschieht dadurch, daß man den Eisenkern an zwei Stellen durchschneidet und die beiden Hälften voneinander entfernen kann, so daß die magnetischen Feldlinien einen Luftraum durchsetzen müssen.

Wird die gegenseitige Induktivität zweier Spulen dadurch verstärkt, daß man einen beide Spulen durchsetzenden gemeinsamen Eisenkern einführt, so erhält man damit einen in der Technik vielfach angewandten Apparat, den Transformator. Da die Induktionskoeffizienten durch die Anwesenheit des Eisens keine konstanten Zahlen mehr sind, so wendet man in der Theorie der Transformatoren in den meisten Fällen die Induktionskoeffizienten nicht an, sondern betrachtet direkt die magnetischen Felder und ihre Wirksamkeit. Die Behandlung dieser Dinge führt zu weit von dem vorliegenden Gegenstand weg.

8. Induktivitätsmessungen unter Verwendung von Gleichströmen. Für die Messung der Induktivitäten stehen die mannigfachsten Methoden zu Gebote. An dieser Stelle kann nur eine Auswahl von typischen Methoden besprochen werden, die nach dem heutigen Stande der Wissenschaft zu empfehlen sind.

Zunächst mögen diejenigen Methoden besprochen werden, welche den auf der Gleichstromdefinition beruhenden Wert der Induktivität geben. Hierher gehört die Messung einer Gegeninduktivität mit einem ballistischen Galvanometer (Fig. 11). Durch die primäre Wicklung p einer Gegeninduktivität M schickt man einen Gleichstrom i_1 und mißt ihn möglichst genau mittels des Strommessers A. Die sekundäre Wicklung s ist unter Vorschaltung eines geeigneten Widerstandes durch ein ballistisches Galvanometer b. G. geschlossen. Man schaltet nun den Strom i_1 aus oder besser man dreht seine Richtung mittels des Umschalters U um; dann wird in der sekundären Wicklung ein Stromstoß induziert, dessen Augenblickswert der Gleichung genügt:

$$R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} = 0$$

(R_2 Gesamtwiderstand des das ballistische Galvanometer enthaltenden sekundären Kreises.

L_2 seine Selbstinduktion.

M die gesuchte gegenseitige Induktivität.)

Ist $\pm J_1$ Anfangs- und Endwert des primären Kreises (wenn der Strom umgedreht wird), so sind die Anfangs- und Endwerte von i_2 Null, und die Integration der obigen Gleichung ergibt:

$$R_2 \int i_2 dt + 2 M J_1 = 0.$$

Und da $q_2 = \int i_2 dt$, die gesamte während des Stromstoßes durch die Sekundärwicklung geflossene Elektrizitätsmenge ist:

$$2M = -\frac{R_2 q_2}{2 J_1}$$

R_2 und J_1 sind gemessen und q_2 ist proportional dem Ausschlag des ballistischen Galvanometers, das in einer hier nicht näher zu beschreibenden Weise geeicht wird. Die Genauigkeit die auf diesem Wege gewonnen wird, ist nicht sehr groß. Genauer und bequemer arbeitet man, wenn eine bekannte gegenseitige Induktivität M_2 vorhanden ist, mit der man die unbekannte M_1 vergleicht.

Man schaltet nach Figur 12 und stellt

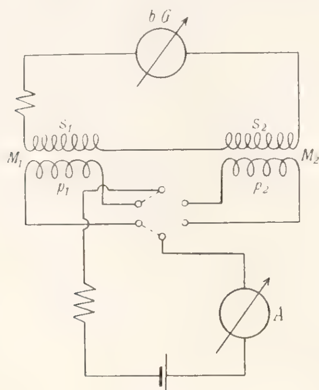


Fig. 12.

sowohl, wenn M_1 als auch wenn M_2 eingeschaltet ist, in A dieselbe primäre Stromstärke ein; ihren Wert braucht man nicht zu kennen. Sind a_1 und a_2 die ballistischen Ausschläge, die man beim Stromwenden im ballistischen Galvanometer b. G. erhält, so ist:

$$M_1 = M_2 \, (a_1/a_2).$$

Hat man einen bekannten Variator für gegenseitige Induktivität zur Verfügung, so kann man eine Differentialmethode anwenden, von der später bei den Wechselstrommethoden die Rede sein wird.

Die Messung der Selbstinduktivität mit dem ballistischen Galvanometer wird wenig angewandt.

9. **Apparatur für Induktivitätsmessungen unter Verwendung von Wechselströmen.** Da in den meisten Fällen Induktivitäten mit Wechselstrom gebraucht werden, so sind dementsprechend auch die Messungen mit Wechselstrom auszuführen, und zwar da L_r im allgemeinen sich mit der Frequenz ändert, so ist die gewünschte Frequenz bei der Messung anzuwenden, oder die Untersuchung über einen ganzen Frequenzbereich zu erstrecken.

9a) Wechselstromquellen. Als Wechselstromquellen kommen in Frage für niedere und mittlere Frequenzen, Saitenunterbrecher und Maschinen. Beim Saitenunterbrecher wird eine ausgespannte Stahlsaite auf elektromagnetischem Wege in Schwingungen versetzt. Ihre Eigenperiode kann durch Spannen oder durch Unterschieben von ein Paar begrenzenden Stegen in weiten Grenzen verändert werden. Der unterbrochene Strom speist die primäre Wicklung eines kleinen Transformators dessen sekundärer Wicklung der gewünschte Wechselstrom entnommen wird.

Die Wechselstrommaschinen, die man für Meßzwecke verwendet, müssen für verschieden hohe Frequenzen gebaut sein. Hierfür sind sehr geeignet die sogenannten Sirenen; Figur 13 zeigt die Ausführungsform von Dolezalek.

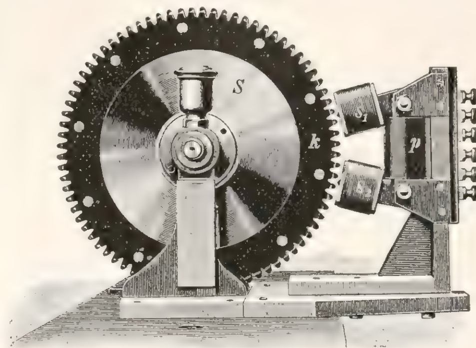


Fig. 13.

Das gezahnte Eisenrad R dreht sich vor dem durch den Elektromagneten p erregten Anker. Die Schwankungen des Induktionsflusses induzieren in s_1 s_2 Wechselströme. Mit diesen Maschinen kann man Frequenzen bis 8000 in der Sekunde erzeugen, allerdings gibt sie nur eine kleine Leistung her. Geringere Frequenzen, aber dafür größere Leistungen geben die Maschinen von Hartmann und Braun.

Will man Messungen mit Hochfrequenzströmen machen, so wendet man die zur Erzeugung der Schwingungen in der drahtlosen Telegraphie üblichen Methoden an. Am geeignetsten sind ungedämpfte Schwingungen, d. h. die modernen Hochfrequenzmaschinen und die Poulsenlampe. Bei letzterer hat man oft damit zu kämpfen, daß die Schwingungen für Meßzwecke nicht genügend konstant sind (vgl. den Artikel „Elektrische Schwingungen").

9b) Stromindikatoren. Die besten Methoden zur Messung von Induktivitäten sind sogenannte Nullmethoden; dazu braucht man Apparate, die anzeigen, wann ein Strom verschwindet. Der einfachste und handlichste Apparat, der dies für Wechselstrom

leistet, ist das Telephon. Es ist zwar außerordentlich bequem in der Handhabung, für die meisten Fälle genügend empfindlich, hat aber gelegentlich den Nachteil, daß es auf Wechselströme jeder Frequenz anspricht.

An Stelle des Telephons benutzt man häufig die sogenannten Vibrationsgalvanometer. Es sind prinzipiell Galvanometer mit einer außerordentlich kurzen Eigenschwingungsdauer. Letztere wird so reguliert, daß sie mit der Periode des Wechselstroms, mit dem man arbeitet, übereinstimmt. Infolge der Resonanz, die dann zwischen Wechselstrom und mechanischen Schwingungen des beweglichen Systems besteht, ist das Galvanometer für diese eine Frequenz sehr empfindlich, für alle anderen unempfindlich. Das ist eine sehr wertvolle Eigenschaft, die man vortrefflich ausnützen kann.

Die ältere den Nadelgalvanometern entsprechende Form ist von Rubens konstruiert.

Die Rubensschen Vibrationsgalvanometer werden neuerdings von den sogenannten bifilaren verdrängt, mit denen eine größere Empfindlichkeit erreichbar ist, und die in der Handhabung bequemer sind. Konstruktionen sind von Campbell, Duddell, Schering und Schmidt ausgeführt; sie lehnen sich an die bekannten Konstruktionen von Oszillographen an. Es sind mehrere Dauermagnete mit Polen N. S. (Fig. 14) von schmaler Rechteckform übereinander angeordnet; zwischen den Polen ist entweder eine lange schmale Spule oder nur eine einzelne Stromschleife (bifilares Band) gespannt, über das ein Spiegel s geklebt ist. Wird der Draht von Wechselströmen durchflossen, so gerät bei geeigneter Abstimmung der Bifilardraht und damit der Spiegel in Schwingungen. Das schwingende System wird dadurch abgestimmt, daß man mittels einer Mikrometerschraube zwei Stege BB verschiebt, über welchen die bifilaren Bänder laufen, und durch welche ihre Länge begrenzt wird.

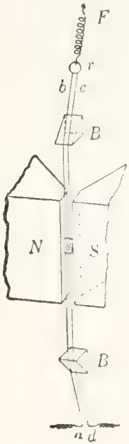


Fig. 14.

Die Torsionsschwingungen der Vibrationsgalvanometer werden dadurch sichtbar gemacht, daß man das schwingende System mit einem Spiegelchen versieht, in dem man einen hellerleuchteten Spalt betrachtet (mittels Fernrohr oder objektiver Ablesung). Sobald das System schwingt, wird der Spalt zu einem mehr oder weniger breiten Band auseinandergezogen. Auf diese Weise sind auch sehr kleine Schwingungen des vibrierenden Systems leicht erkennbar.

9c) Widerstände. Bei den Messungen von Induktivitäten mit Wechselstrom werden Widerstände der verschiedensten Größen gebraucht, für die man die mit Gleichstrom gemessenen Werte einzusetzen pflegt. Es ist daher notwendig, sich zu fragen, ob das berechtigt ist bezw. welche Mittel man anwenden muß, um das tun zu dürfen. Widerstände werden gewöhnlich aus isoliertem Manganindraht auf Metallrohr gewickelt; um die Entstehung eines magnetischen Feldes und damit einer Induktivität zu vermeiden, wird die Wicklung bifilar ausgeführt; d. h. die ganze Länge des aufzuwindenden Drahtes wird in der Mitte umgeknickt und die beiden Drahthälften werden zusammen miteinander aufgewickelt. Damit wird nun zwar das magnetische Feld in größerem Abstand der Drähte praktisch ganz ausgelöscht. Im Innern der Drähte dagegen und in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche ist aber dem nicht so. Es kommt daher jedem Widerstand, auch wenn er bifilar gewickelt ist, eine gewisse Selbstinduktivität zu, und zwar wird die sogenannte Zeitkonstante, die dem Quotient L/R Induktivität durch Widerstand gleich ist, um so größer, je dicker die Drähte sind, die angewandt werden. Dementsprechend haben die Widerstände meist eine um so größere Zeitkonstante je kleiner sie sind. Bei Widerständen unter 100 Ohm muß auf die Induktivität unter Umständen sehr sorgfältig Rücksicht genommen werden. An Widerständen in einem der üblichen Präzisionskästen wurde gemessen:

Widerstand	L/R	
0,1 Ohm	1400.10^{-9}	Henry
1 —	430.10^{-9}	—
10 —	100.10^{-9}	—

Man kann diese, namentlich bei höheren Frequenzen unter Umständen sehr störende Erscheinung dadurch vermeiden, daß man nach dem Vorgange von K. W. Wagner z. B. einen Widerstand von 1 Ohm aus 10 Rollen von je 10 Ohm zusammensetzt, die parallel geschaltet werden. Da bei derselben Strombelastung die Drähte für die 10 Ohmrollen nur den 10. Teil des Querschnittes der 1-Ohmrollen zu haben brauchen, so wird dadurch bei geeigneter Wicklung das magnetische Feld und damit die Induktivität des Widerstandes erheblich verkleinert.

Aber nicht bloß die Induktivität, sondern auch die Kapazität spielt bei den Widerständen, und zwar hauptsächlich bei den großen Widerständen eine nicht zu unterschätzende Rolle. Ueber die Ursachen dieser Erscheinungen und die Mittel sie zu kompensieren s. den Artikel „Kapazität“. Wird ein großer Widerstand in der oben beschriebenen Weise bifilar gewickelt, so liegen,

da entsprechend der Größe des Widerstandes unter Umständen sehr lange Drähte verwendet werden müssen, lange Drahtstrecken nebeneinander, die eine erhebliche Potentialdifferenz gegeneinander haben, und somit einen geladenen Kondensator bilden.

Bei Widerständen von mehr als 100 Ohm pflegt sich auch bei gewöhnlichen Messungen die Wirkung der Kapazität in unangenehmer Weise fühlbar zu machen. Schon vor langer Zeit hat Chaperon (1889) eine Methode angegeben, um diesen Uebelstand zu beseitigen. Sie besteht darin, daß man eine Spule zunächst unifilar zu wickeln anfängt. Ist eine Lage gewickelt, so wird der Draht umgeknickt und in entgegengesetzter Richtung die gleiche Zahl von Windungen zurückgewickelt. Darauf folgt die dritte Lage wiederum in entgegengesetzter Richtung usw. Macht man eine Lage nicht zu lang, so wird dadurch die Spannung, die zwischen zwei benachbarten Drähten bestehen kann, und auch die Länge der nebeneinander herlaufenden Drähte erheblich herabgesetzt. Eine weitere Verbesserung wird dadurch erzielt, daß man nicht zuviel Windungen übereinander wickelt, sondern den ganzen Widerstand teilt und die einzelnen Teile in der eben angedeuteten Weise nebeneinander auf demselben Kern unterbringt. Figur 15 stellt eine solche Wicklung dar. Aber selbst eine solche Unterteilung genügt noch nicht für feinere Messungen. Die beste Kompensation erhält man nach K. W. Wagner, wenn man auch den Metallkern, auf dem die Widerstände gewickelt werden, unterteilt. Dies geschieht in der Weise, daß man auf einen Kern aus Isoliermaterial Metallrohre schiebt, die durch Ringe aus Isoliermaterial voneinander getrennt sind. Jedes der Metallrohre trägt eine der Wicklungsabteilungen. In Figur 16 ist ein derartig hergestellter Widerstand abgebildet.

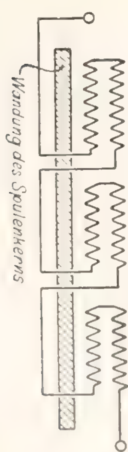
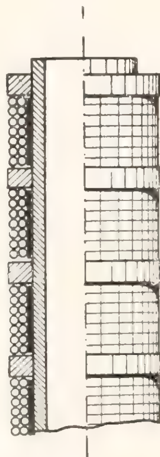


Fig. 15.


Fig. 16.

10. Induktivitätsmessungen in der Wheatestonschen Brücke. Die einfachste Methode einer Induktivitätsmessung mit Wechselstrom besteht darin aus Effektivspannung E an einer Spule und Effektivstrom J, der sie durchfließt, den Scheinwiderstand

$$S = E/J$$

zu berechnen; und daraus die Induktivität nach der Formel:

$$L = \sqrt{S^2 - R^2}/\omega$$

Eine große Genauigkeit ist auf diesem Wege nicht zu erhalten; die Methode hat den sachlichen Fehler, daß sie die Kenntnis von R voraussetzt, das nach früheren Auseinandersetzungen von dem mit Gleichstrom gemessenen Wert merklich abweichen kann.

Die besten und zuverlässigsten Messungen der Induktivität werden in der Wheatstoneschen Brücke gemacht. Diese besteht bekanntlich in einer einfachen Stromverzweigung zwischen zwei Punkten C und D (Fig. 17). Gesucht werden auf den beiden Zweigen zwei Punkte A und B, die keine Potentialdifferenz gegeneinander haben, so daß man sie durch eine metallische Leitung miteinander verbinden kann, ohne daß in letzterer ein Strom zustande kommt. Bringt man also in Zweig AB einen Stromanzeiger, so kann man umgekehrt aus dem Verschwinden des Stromes auf die Gleichheit der Potentiale in A und B schließen. Fließt

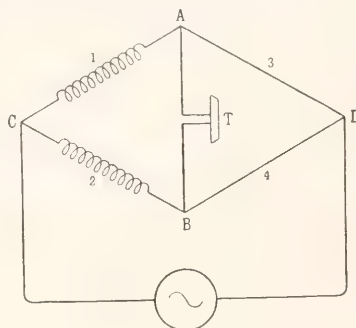


Fig. 17.

in der Verzweigung Gleichstrom, so wird bekanntlich in den Brückenzweig ein Galvanometer gebracht, und die Bedingung dafür, daß der Galvanometerausschlag Null wird, lautet:

$$R_1 : R_2 = R_3 : R_4$$

wo R_1 R_2 R_3 R_4 die Ohmschen Widerstände der vier Zweige bedeuten. Es ist aus Symmetriegründen leicht einzusehen, daß man durch Vertauschung von Stromquelle im Hauptzweig und Galvanometer im Brückenzweig das Gleichgewicht der Brücke nicht stört.

Wird die Verzweigung mit Wechselstrom erregt, so wird die Bedingung dafür, daß die Spannung zwischen A und B Null ist,

darin bestehen, daß der Spannungsabfall CA gleich dem Spannungsabfall CB ist; und zwar nicht nur der Größe (Effektivwert) sondern auch der Phase nach. Es müssen also bei Wechselstrom stets zwei Bedingungen erfüllt werden, wenn der Strom in der Brücke verschwinden soll. Die Bedingungsgleichungen werden neben Widerstand, Kapazität und Induktivität der Zweige häufig auch die Frequenz enthalten. Dies ist eine für die Meßtechnik wichtige Tatsache. Ist nämlich eine der Bedingungen von der Frequenz abhängig, so kann die Brücke nur dann vollständig stromlos eingestellt werden, wenn die Stromquelle im Hauptzweig nur einwellige Ströme (sinusförmige) liefert. Ist das aber nicht der Fall, enthält also die Stromquelle neben der Grundwelle mehrere Oberschwingungen, so ist es überhaupt nicht mehr möglich, den Brückenzweig völlig stromlos zu machen. Schaltet man in diesem Falle ein Hörtelephon in den Brückenzweig, so bringt man es nicht mehr zu völligem Schweigen, sondern beobachtet nur ein Tonminimum und eine Aenderung der Klangfarbe, wenn man durch das Minimum allmählich hindurchgeht. Hier tritt nun der eigentliche Wert der Vibrationsgalvanometer hervor. Da dieses praktisch nur auf eine Frequenz anspricht, so erhält man, falls man das Vibrationsgalvanometer auf die Grundfrequenz des verwandten Wechselstromes abgestimmt hat, eine absolute Ruhe des beweglichen Systems; die im Stromsystem vorhandenen Oberschwingungen fallen für die Messung vollständig heraus, weil das Vibrationsgalvanometer auf diese nicht anspricht. Immerhin ist es, da die selektive Eigenschaft des Vibrationsgalvanometers nur angenähert vorhanden ist, zweckmäßig, möglichst mit sinusförmiger Stromquelle zu arbeiten, und die Ströme von Obertönen nach Möglichkeit zu reinigen. Am einfachsten geschieht dies durch Resonanz. Dazu schaltet man in den Hauptzweig einen Kondensator und verändert dessen Kapazität solange, bis er mit dem ganzen System (eingeschl. Maschine) zur Resonanz kommt. Man erkennt dies in einfacher Weise daran, daß ein in den Hauptzweig geschalteter Strommesser durch einen Höchstwert geht.

Die am meisten angewandte und am besten studierte Form der Wheatstoneschen Brücke ist in Figur 17 dargestellt.

Zweig 1 und 2 hat die Widerstände R_1, R_2 und die Selbstinduktivitäten L_1, L_2, Zweig 3 und 4 die Ohmschen Widerstände R_3 und R_4. Die Doppelbedingung für den Nullstrom in CD lautet:

$$L_1 : L_2 = R_1 : R_2 = R_3 : R_4.$$

L_1 sei die unbekannte, zu messende Induktivität,

L_2 eine Normale der Selbstinduktivität.

Dann muß man entweder in Zweig 1 oder in Zweig 2 einen Widerstandskasten hinzufügen, um dadurch das Verhältnis der Widerstände der beiden Zweige $R_1 : R_2$ gleich dem der Selbstinduktionen $L_1 : L_2$ machen zu können. Zweig 3 und 4 wird in der Regel aus einem Schleifdraht gebildet. Bei Ausführung der Einstellung der Brücke geht man am besten derart vor, daß man zunächst den Schleifkontakt B verschiebt, bis das Telephon oder Vibrationsgalvanometer ein Minimum zeigt. Dann reguliert man in dem Zusatzwiderstand in Zweig 1 oder 2, und stellt dadurch ein neues Minimum ein, das schwächer ist, als das vorhergehende; darauf wiederholt man abwechselnd die eine und die andere Einstellung, bis der absolute Nullstrom erreicht ist. Bequemer ist es noch, wenn man in Zweig 2 statt des Normals einen Variator der Selbstinduktion einschaltet; man spart dann den Zusatzwiderstand in Zweig 1 oder 2 und verändert abwechselnd den Schiebekontakt C zwischen Zweig 3 und 4 und die Stellung des Variators. Hat man es in allen Zweigen mit vollkommenen Induktivitäten und Widerständen zu tun, so sind die Einstellungen von der Frequenz unabhängig, ein Hörtelephon im Brückenzweig ist völlig zum Schweigen zu bringen. Ist letzteres nicht der Fall oder ist eine Aenderung der Einstellung mit der Frequenz festzustellen, so macht sich eine der früher besprochenen störenden Nebenerscheinungen geltend. Man wird daher nach Möglichkeit vollkommene Induktivitäten bezw. Widerstände anwenden, um auf diese Weise um so leichter durch Aenderung der Frequenz die Eigenschaften der unbekannten Induktivität messen zu können. So erhält man z. B. durch die Wechselstromeinstellung den Widerstand bei der Frequenz ν aus

$$R_\nu = R_2 \left(\frac{R_3}{R_4}\right).$$

Schaltet man sofort auf Gleichstrom um, so wird man im allgemeinen R_2 in R_2' ändern müssen, um das an die Stelle des Telephons gesetzte Galvanometer zur Ruhe zu bringen:

$$R_\nu - R_g = (R_2 - R_2') \frac{R_3}{R_4}$$

ist die gesuchte Widerstandserhöhung.

Durch Messung der Induktivität bei zwei Frequenzen kann die Kapazität der Spule erhalten werden:

$$L_1 = L(1 + \omega_1^2 LC)$$

$$L_2 = L(1 - \omega_2^2 LC)$$

also

$$C = \frac{L_1 - L_2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2) L^2}.$$

Es war im vorhergehenden gesagt, daß die Induktivitäten und Widerstände in den einzelnen Zweigen nach Möglichkeit

vollkommen sein sollen. Es ist nicht ganz einfach, dieser Bedingung zu genügen. Zunächst muß vermieden werden, daß die einzelnen Zweige sich gegenseitig induktiv beeinflussen können, z. B. die Schleifen ACB und ADB. Es ist deshalb ratsam die von Giebe durchgebildete geschlossene bifilare Brücke anzuwenden. Die vier Eckpunkte der Brücke ABCD werden möglichst dicht nebeneinander angeordnet (Fig. 18). Die einzelnen Zweige werden dann durch bifilare Widerstandsdrähte und die Spulen L_1L_2 mit ihren Zuleitungen gebildet. Letztere müssen so aufgestellt werden, daß ihre gegenseitige Induktivität Null ist. Am schwierigsten ist es, die Kapazität der einzelnen Leitergebilde gegeneinander und gegen Erde zu eliminieren. In dieser Beziehung ist es wichtig und interessant zu wissen, daß es bei der Wechselstrombrücke nicht ohne weiteres erlaubt ist, Stromquelle und Telephon miteinander zu vertauschen, namentlich wenn zur Herstellung der Resonanz in dem Hauptkreis eine Kapazität eingeschaltet ist. Im allgemeinen ist die schädliche Wirkung der Kapazität der Zweige gegen Erde geringer, wenn das Telephon an die Enden des Schleifdrahtes und der eine Maschinenpol an den Schleifkontakt gelegt wird; letzterer Punkt wird zweckmäßig geerdet. Diese Maßregel genügt für viele Fälle; will man aber sehr genaue Messungen machen, so muß man dazu schreiten, die einzelnen Zweige durch geeignete Metallflächen abzuschirmen. In Figur 18 werden durch die punktierten Linien derartige Schirme dargestellt. Insbesondere sind s_1 und s_2 die großen Metallkästen, in denen die Normalspulen angeordnet sind, um die Kapazität der Spulen gegen Erde genau zu definieren.

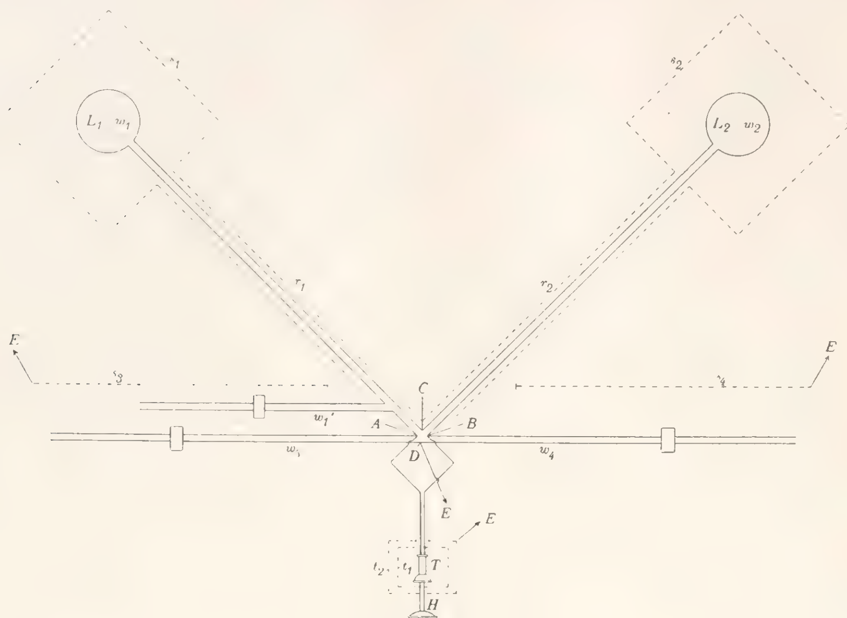


Fig. 18.

In vielen Fällen kann man die Schirme weglassen, wenn man nach einem Vorschlage von K. W. Wagner dafür sorgt, daß der Brückenzweig praktisch spannungslos gegen Erde ist. Man erreicht dies am einfachsten, indem man parallel zur Brückenanordnung

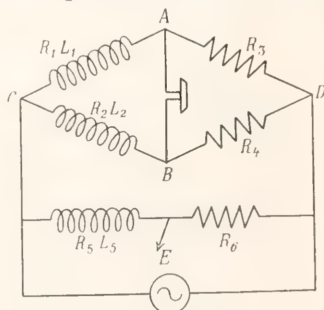


Fig. 19.

zwischen die Punkte C und D eine Induktivität L_5R_5 und Widerstand R_6 in Reihe schaltet, sie so abgleicht, daß

$$L_1 : L_5 = R_1 : R_5 = R_2 : R_6$$

ist, und den Punkt zwischen L_5R_5 und R_6 erdet. Dies Mittel hat den Vorzug, daß er auch bei anderen Schaltungen sinngemäß angewandt werden kann.

In der bisher besprochenen Methode ist auf die zahlreichen Schwierigkeiten hingewiesen worden, welche das Meßergebnis trüben können, und sind die Mittel angegeben worden, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden. In den folgenden Methoden treten alle diese Schwierigkeiten nicht minder auf; es wird aber nicht weiter darauf eingegangen, weil die Ursachen und die Mittel, sie unschädlich zu machen, die gleichen sind, wie vorher.

Die Methode nach Figur 17 gestattet den Vergleich zweier Selbstinduktionen, einer bekannten mit einer unbekannten. Sie wird zu einer absoluten, d. h. einer Messung einer Selbstinduktion aus Widerständen und einer Zeitbestimmung, indem man zu Zweig 1 einen Widerstand r_1 parallel schaltet (Max Wien). Durch diese Parallelschaltung wird die Nullstellung von der Frequenz abhängig. Man muß also ein Vibrationsgalvanometer anwenden und die Frequenz ν des verwandten Wechselstromes messen.

Uebermäßig genaue Resultate sind mit dieser Methode nicht zu erhalten. Zur Bestimmung des Absolutwertes einer Selbstinduktion ist es besser sich eines Umweges zu bedienen; indem man die unbekannte Selbstinduktion mit einem Normalkondensator vergleicht und den Wert der Kapazität des Kondensators nach der Maxwell-Thomsonschen Methode feststellt (vgl. den Artikel „Kapazität").

Es soll deshalb im folgenden auf eine Methode zum Vergleich von Kapazität und Induktivität eingegangen werden. Sie rührt von Anderson her und ist die Weiterbildung einer von Maxwell herrührenden Methode. Die Schaltung, die zu machen ist, ist in Figur 20 dargestellt. Die Bedingungen für Verschwinden des Stromes im Telephonzweig lauten:

$$R_1 : R_2 = R_3 : R_4 \qquad (22)$$

$$L_1 : K = R_3 \left[R_2 + R_5 \frac{R_2 + R_4}{R_4} \right] \qquad (23)$$

Der Vorteil der Schaltung besteht darin, daß man die beiden Bedingungen, die man zu erfüllen hat, durch zwei voneinander unabhängige Einstellungen herstellt. Dazu macht man zunächst eine Einstellung mit Gleichstrom; da der Kondensator K den Gleichstrom absperrt, so gehört jetzt R_5 zum Brückenzweig, und das Galvanometer gibt den Ausschlag Null, wenn

$$R_1 : R_2 = R_3 : R_4$$

erfüllt ist. Dies ist aber auch eine der Wechselstrombedingungen. Wenn man nun jetzt auf Wechselstrom umschaltet, so genügt es, R_5 so lange zu ändern, bis das Telephon schweigt. Aus Gleichung 23 ist dann das Verhältnis $L_1 : K$ berechenbar.

11. Messungen mittels Differenzialtelephon. Für genaue Widerstandsmessungen kommt bekanntlich neben der Wheatstoneschen Brücke das Differenzialgalvanometer in Betracht. Dementsprechend können auch Wechselstrommessungen von großer Genauigkeit mit dem Differenzialtelephon ausgeführt werden. Letzteres trägt zwei zusammen miteinander aufgewickelte Spulen, sodaß sie gleichen Widerstand und gleiche Induktivität besitzen. Werden die Wicklungen von Wechselströmen gleicher Stärke und genau entgegengesetzter Richtung (Phasenverschiebung 180°) durchflossen, so schweigt das Differenzialtelephon.

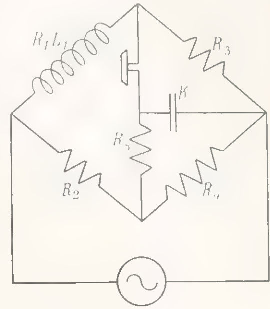


Fig. 20.

Die eine Wicklung wird mit der zu messenden Selbstinduktivität (Induktivität L_1, Widerstand R_1) in Reihe geschaltet, die andere mit einem Selbstinduktionsvariator und einem Widerstandskasten (Fig. 21).

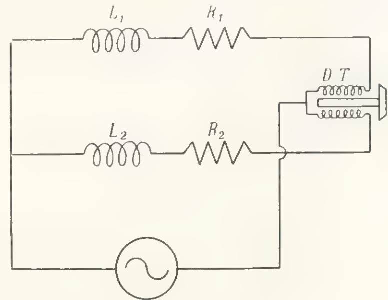


Fig. 21.

Beide Zweige werden parallel an eine Wechselstromquelle geschlossen. Nur wenn die Induktivität des Variators L_2 genau gleich L_1 und der Gesamtwiderstand des zweiten Kreises R_2 gleich R_1 ist, schweigt das Telephon.

Die oben angegebenen Bedingungen, denen ein Differenzialtelephon genügen muß, sind nicht ganz leicht zu erfüllen. Es ist deshalb vorteilhafter statt dessen einen Differenzialtransformator zu verwenden. Letzterer besitzt einen unterteilten Eisenkern, auf den zwei einander gleiche Wicklungen gleichzeitig miteinander aufgewickelt sind. Außerdem trägt er eine einfache tertiäre Wicklung, an die ein gewöhnliches Telephon angeschlossen wird.

Das Prinzip des Differenzialtelephons ist von Hausrath weitergebildet worden; Hausrath bringt auf den Eisenkern 2n einander gleiche Wicklungen, von diesen

werden n einander parallel und n in Reihe geschaltet; außerdem ist, wie vorher, eine tertiäre Wicklung für das Telephon vorhanden. Die Meßschaltung ist die gleiche, wie oben beschrieben. Das Telephon schweigt, wenn die Ströme in der primären und sekundären Wicklung sich wie 1:n verhalten und einander genau entgegen gerichtet sind. Das ist der Fall, wenn die vor die beiden Wicklungen geschalteten Widerstände und Induktivitäten ebenfalls im Verhältnis 1:n zueinander stehen. Die Anordnung ist gut zu brauchen, um z. B. die Induktivität einer starkdrähtigen eisenhaltigen Drosselspule in Abhängigkeit von der Stromstärke zu bestimmen. Die Drosselspule wird in den Kreis mit den n einander parallel geschalteten Spulen gebracht, um mit verhältnismäßig starken Strömen arbeiten zu können, während die n in Reihe liegenden Spulen mit einem Variator und Widerstand in Reihe den Meßkreis bilden.

12. Messung der Gegeninduktivitäten. Für die Messung der gegenseitigen Induktion von zwei Spulen unter Verwendung von Wechselströmen, kommen zunächst alle Methoden der Selbstinduktionsmessungen in Betracht. Sind a_1e_1 und a_2e_2 Anfang und Ende von jeder der beiden Spulen, so verbindet man zuerst a_2 mit e_1 und mißt die Selbstinduktivität zwischen a_1 und e_2, dann werden e_1 und e_2 miteinander verbunden und die Selbstinduktivität zwischen a_1a_2 gemessen. Sind λ_1 und λ_2 die so gemessenen Werte, so ist

$$M = \frac{1}{4}\,(\lambda_1 - \lambda_2)$$

die Gegeninduktivität. Die Methode ist nur dann anwendbar, wenn primäre und sekundäre Spule der gegenseitigen Induktivität der Größenordnung nach gleiche Widerstände bezw. Selbstinduktivität besitzen. Hat aber z. B. die primäre Wicklung nur wenige Windungen aus starkem Kupfer, die sekundäre dagegen viele tausend Windungen aus sehr feinem Draht, so ist die Methode nicht zu brauchen.

Eine sehr bequeme und übersichtliche Methode besteht darin, daß man die zu messende Gegeninduktivität und einen Variator für gegenseitige Induktion nach Figur22 zusammenschaltet, die primären Wicklungen der beiden Spulenpaare sind untereinander

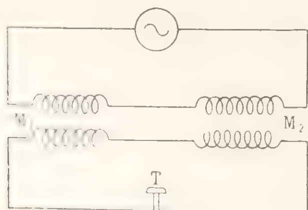


Fig. 22.

geschaltet und ebenso die sekundären, und zwar derart, daß die in letzteren induzierten EMK einander entgegenwirken. Dann ist der Strom in der sekundären Wicklung Null, wenn die induzierten EMKe einander gleich werden, d. h. wenn der Variator so eingestellt wird, daß

$$M_1 = M_2$$

ist. Man kann also auf diesem Wege nur solche Induktivitäten messen, die in den Meßbereich des Variators fallen. Ist das nicht der Fall, so muß man die Meßanordnung nach Figur 23 abändern. Dabei sind

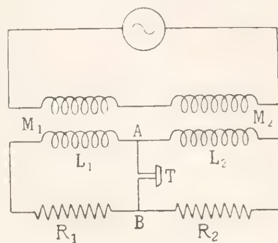


Fig. 23.

aber die sekundären Spulen so zu schalten, daß die in ihnen inzudierten EMKe einander unterstützen, d. h. gerade umgekehrt, wie bei der vorher besprochenen Methode. Das Telephon schweigt, wenn

$$M_1 : M_2 = L_1 : L_2 = R_1 : R_2$$

ist. Ist M_2 ein Variator, so erhält man aus R_1R_2 und M_2 den gesuchten Wert für M_1. Wie man sieht, ist es hier leicht möglich, gegenseitige Induktivitäten zu messen, die weit außerhalb des Meßbereiches von M_2 liegen. Eine etwaige gegenseitige Induktion der beiden Sekundärspulen aufeinander ändert nichts an der Handhabung der Methode.

Eine Methode zur Messung der Gegeninduktivität, die sich am engsten an die Wheatestonsche Brücke anschließt, ist in Figur 24 dargestellt. Die Bedingung für

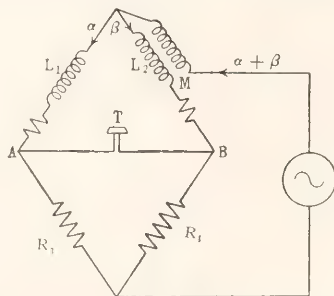


Fig. 24.

das Verschwinden des Stromes im Telephonzweige lautet:

$$(L_1 + M) : (L_2 + M) = R_1 : R_2 = R_3 : R_4.$$

Am zweckmäßigsten ist es für L_1 einen Selbstinduktionsvariator und für R_3R_4 einen

Schleifdraht zu wählen. Etwas unbequem ist es, daß auch L_2 bekannt sein muß. Man bestimmt es am einfachsten mit demselben Variator in Zweig 1, nachdem die primäre Wicklung im Hauptzweig ausgeschaltet ist.

Eine Art von Universalmethode, die in

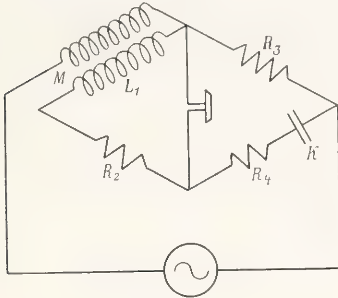


Fig. 25.

Figur 25 dargestellt ist, ist von Carey Foster angegeben. Die Nullbedingung lautet:

$$K_4 = M/(R_1 + R_2)\,R_3$$
$$L_1 = M(R_3 + R_4)/R_3.$$

Man kann nach dieser Methode eine Selbstinduktion, eine gegenseitige Induktion und eine Kapazität miteinander vergleichen. Die Einstellung ist von der Frequenz unabhängig. Läßt man R_3 konstant, so kann man durch Verändern von R_2 der ersten Gleichung, durch R_4 der zweiten Gleichung genügen. Macht man $R_4 = 0$ und benutzt einen verlustfrei arbeitenden Hilfskondensator K_4, so wird

$$L_1 = M.$$

Man kann dann ebenso bequem eine unbekannte Gegeninduktivität durch einen Selbstinduktionsvariator, wie eine unbekannte Selbstinduktion durch einen Variator für gegenseitige Induktion messen.

Literatur. ***Abraham***, *Theorie der Elektrizität. Leipzig 1912.* — ***Orlich***, *Kapazität und Induktivität. Braunschweig 1909.* — ***Rosa and Grover***, *Formulas and tables for the calculation of mutual and self-induction. Bull. of the Bur. of Stand., Bd.* **8**, *1911.* — ***Rein***, *Radiotelegraphisches Praktikum. Berlin 1912.*

E. Orlich.

Infinitesimalrechnung.

1. Einleitung: a) Historisches. b) Grenzbegriff und Irrationalzahl. c) Der Funktionsbegriff. d) Stetigkeit. 2. Infinitesimalrechnung für Funktionen einer Veränderlichen: a) Definition des Differentialquotienten. b) Differentiationsregeln. c) Das unbestimmte Integral. d) Das bestimmte Integral. e) Höhere Differentialquotienten. f) Maxima und Minima. g) Unendliche Reihen. h) Potenzreihen. i) Fouriersche Reihen. 3. Infinitesimalrechnung für Funktionen mehrerer Veränderlicher: a) Partielle Differentialquotienten und totales Differential. b) Das Linienintegral. c) Mehrfache Integrale.

1. Einleitung. 1a) Historisches. Die Grundideen der Infinitesimalrechnung reichen mit ihren historischen Wurzeln bis in das Altertum hinein (Archimedes 287 bis 212 v. Chr.). Aber erst in neuerer Zeit, fast gleichzeitig durch Newton und Leibniz (um 1700), wurden diese Ansätze so vertieft, verallgemeinert und in systematische Form gebracht, daß man von dem Beginne einer neuen mathematischen Disziplin sprechen kann. Mit diesem neu geschaffenen Instrumente der „Differential- und Integralrechnung" konnte man sowohl alte Probleme der Geometrie (Tangenten, Maxima und Minima, Flächen- und Volumenberechnungen) als auch die neuen Aufgaben bewältigen, welche die sich entwickelnde Naturwissenschaft (Mechanik, Astronomie, Physik) stellte. Eine äußerst rasche Entwickelung, die durch die Namen Bernoulli, Euler, Lagrange usw. gekennzeichnet ist, förderte eine ungeheure Fülle neuer Resultate zutage. Erst in der jüngsten Vergangenheit (zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts) hat man in systematischer Weise die exakten Fundamente für diese Lehre geschaffen (Cauchy, Weierstraß, Cantor).

1b) Grenzbegriff und Irrationalzahl. Durch die elementaren Rechenoperationen der Addition, Subtraktion, Multiplikation entstehen aus der Einheit 1 die positiven und negativen ganzen Zahlen ... -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, ...; der Prozeß der Division erfordert zu seiner unbeschränkten Ausführbarkeit die Einführung der Brüche oder gebrochenen Zahlen. Alle diese Zahlen heißen rationale Zahlen; stellt man sie in gewöhnlicher Weise als Dezimalbrüche dar, so brechen diese entweder ab oder werden „periodisch"; z. B. $^1/_3 = 0{,}333....$ Um den Sinn dieses „unendlichen Dezimalbruches" zu verstehen, betrachten wir allgemein eine unbegrenzte Folge von rationalen Zahlen, die nach irgendeinem Gesetze fortschreiten, z. B.

$$1;\ ^1/_2;\ ^1/_3;\ ^1/_4;\ \ldots 1/n;\ \ldots$$

oder, anschließend an obigen Bruch,

$$0{,}3;\ 0{,}33;\ 0{,}333;\ \ldots$$

Es kann vorkommen, daß eine solche Zahlenfolge konvergiert. Man nennt nämlich eine Zahlenfolge $a_1, a_2, a_3, \ldots$ dann konvergent, wenn die Differenz $|a_n - a_m|$ unter jede noch so kleine Grenze herabgedrückt werden kann, indem man n und m hinreichend groß nimmt. Diese Forderung ist bei den obigen Beispielen erfüllt, und wir sehen, daß sich die Elemente der beiden Folgen bestimmten rationalen Zahlen, nämlich 0 bezw. $^1/_3$, unbegrenzt annähern.

Dagegen ist z. B. folgende Zahlenfolge divergent:

$$1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots;$$

das Gleiche gilt von der Folge
0,3; —0,3; 0,33; —0,33; 0,333; —0,333; . . .
Eine konvergente Folge von rationalen Zahlen braucht sich nicht notwendig unbegrenzt einer rationalen Zahl zu nähern; wie z. B. die Folge derjenigen Zahlen, die man erhält, wenn man einen nicht periodischen unendlichen Dezimalbruch, etwa

0,1011011101111011111O...

nach der 1., 2., 3.,... Dezimale abbricht. Man sieht sich daher veranlaßt, durch solche konvergente Folgen neue Zahlen, die **irrationalen Zahlen** derart zu definieren, daß sie als Grenzwerte der Glieder der Folge erscheinen. Die Gesamtheit aller dieser Zahlen ist darstellbar durch die Menge aller endlichen oder unendlichen Dezimalbrüche und läßt sich durch die Punkte einer kontinuierlichen Strecke darstellen. Das so definierte **Zahlenkontinuum** bildet die Grundlage der Infinitesimalrechnung.

Allgemein definiert man den **Grenzwert** oder **Limes** einer Folge rationaler oder irrationaler Zahlen $a_1, a_2, a_3, \ldots a_n, \ldots$ als eine Zahl a, der sich die Zahlen der Folge unbegrenzt annähern, derart, daß der absolute Wert $|a - a_n|$ kleiner wird als jede beliebig kleine Größe, wenn nur der Index n hinreichend groß genommen wird; man bezeichnet dieses Verhältnis durch die Schreibweise

$$\lim_{n=\infty} a_n = a.$$

Dann hat jede konvergente Zahlenfolge (auch irrationaler Zahlen) einen Limes.

So ist z. B. für die Folge $x, \sqrt[2]{x}, \sqrt[3]{x}, \sqrt[4]{x}, \ldots \sqrt[n]{x}, \ldots$, wo x irgendeine von Null verschiedene positive Zahl ist, der Grenzwert stets gleich 1.

Es gilt unter anderen der folgende wichtige **Satz**: Eine Zahlenfolge, bei der ein Glied nie kleiner ist als das vorangehende, alle Glieder aber kleiner bleiben als eine bestimmte Zahl, ist konvergent.

Diese Bedingungen werden, wie leicht zu sehen ist, von der für das folgende sehr wichtigen Zahlenfolge

$$\left(1+\frac{1}{1}\right)^1, \left(1+\frac{1}{2}\right)^2, \left(1+\frac{1}{3}\right)^3, \ldots \left(1+\frac{1}{n}\right)^n, \ldots$$

erfüllt; sie besitzt also einen Grenzwert, den man mit dem Buchstaben e bezeichnet und der den irrationalen Wert

$$(1) \qquad e = \lim_{n=\infty}\left(1+\frac{1}{n}\right)^n = 2{,}71828\ldots$$

besitzt.

Sei ferner $r_1, r_2, \ldots r_n, \ldots$ eine konvergente Folge rationaler Zahlen mit den Limes x und a irgendeine Zahl, so zeigt es sich, daß die Folge

$$a^{r_1}, a^{r_2}, \ldots a^{r_n}, \ldots$$

stets einen Limes hat; man bezeichnet diesen als $\lim_{n=\infty} a^{r_n} = a^x$ und hat damit die Potenz einer Zahl a auch für irrationale Exponenten x definiert. Für die so definierte allgemeine Potenz gelten dieselben Rechenregeln wie für die Potenz mit rationalen Exponenten, so vor allem die Regel

$$a^{x_1} a^{x_2} = a^{x_1 + x_2}.$$

1c) **Der Funktionsbegriff.** Ordnet man jeder Zahl x des Zahlenkontinuums (oder eines bestimmten Intervalles desselben) nach irgendeinem Gesetze eine zweite Zahl y zu, so nennt man y **eine Funktion von x**, in Zeichen $y = f(x)$ oder $y = F(x)$ oder dgl. Man bezeichnet auch x als die unabhängige, y **als die abhängige Veränderliche (Variable)**.

So ist z. B. nach dem Gesetze von Gay-Lussac das Volumen eines Gases bei konstantem Drucke Funktion der Temperatur. Weitere Beispiele, bei denen das Gesetz durch einen mathematischen Ausdruck gegeben ist, sind etwa

$$y = ax + b,\quad y = x^2,\quad y = \sqrt[3]{2x+5},\quad y = \sin x,\quad y = \cos x \text{ usw.}$$

Man pflegt Funktionen dadurch zu veranschaulichen, daß man x und y als Koordinaten in ein rechtwinkliges Achsenkreuz einträgt; die Funktion wird dann durch eine „**Kurve**“ in der Ebene dargestellt. Gemäß der geometrischen Anschauung (vgl. Fig. 1), bei der beide Achsen gleichberechtigt sind, kann man in den meisten in der Praxis vorkommenden Fällen auch x als Funktion von y auffassen: $x = \varphi(y)$; diese heißt **die Umkehrfunktion oder inverse Funktion** von $y = f(x)$

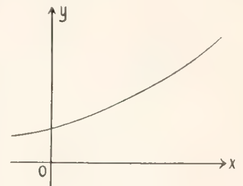


Fig. 1.

So ist z. B. die Umkehrfunktion von $y = x^n$ gegeben durch die Formel $x = \sqrt[n]{y}$. Ferner sind von Wichtigkeit die Umkehrfunktionen der trigonometrischen Funktionen sin x, cos x, tg x, ctg x; man bezeichnet sie mit arc sin y, arc cos y, arc tg y, arc ctg y.

1d) **Stetigkeit.** Den anschaulichen Begriff der **Stetigkeit** einer Kurve erfaßt man mathematisch durch folgende **Definion.**

Sei a irgendeine feste Zahl und $x_1, x_2, \ldots x_n, \ldots$ eine Folge, für die $\lim_{n=\infty} x_n = a$ ist; wenn dann für jede solche Folge mit dem Limes a die Folge der Werte

$$f(x_1),\ f(x_2), \ldots f(x_n), \ldots$$

gegen denselben Wert b konvergiert, so heißt b **der Grenzwert (Limes) der Funktion** für die Stelle $x = a$, was man so schreibt.

$$\lim_{x=a} f(x) = b.$$

Als Beispiel wollen wir den Grenzwert der Funktion $\frac{\sin x}{x}$ für $x = 0$ berechnen. Aus der

geometrischen Definition des Sinus (Fig. 2) liest man die Ungleichung ab:

$$\sin x < x < \operatorname{tg} x, \quad 1 < \frac{x}{\sin x} < \frac{1}{\cos x}.$$

Da $\lim\limits_{x=0} \cos x = 1$, also auch $\lim\limits_{x=0} \frac{1}{\cos x} = 1$ ist, ergibt sich unmittelbar:

$$(2) \qquad \lim_{x=0} \frac{\sin x}{x} = 1.$$

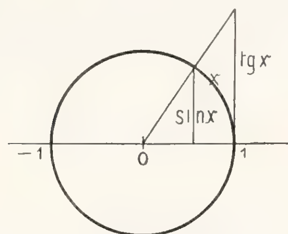


Fig. 2.

Ein anderes Beispiel erhalten wir, wenn wir in der Formel (1) statt der ganzen Zahl n den reziproken Wert der Variabeln x setzen und diese gegen Null konvergieren lassen; dann zeigt sich, daß

$$(3) \qquad \lim_{x=0} (1+x)^{\frac{1}{x}} = e$$

ist.

Ist überdies

$$b = f(a),$$

so heißt die Funktion an der Stelle a **stetig**. Eine in jedem Punkte eines Intervalles stetige Funktion heißt in diesem Intervalle schlechtweg stetig. Die in den Anwendungen auftretenden Funktionen pflegen mit Ausnahme vereinzelter Punkte stetig zu sein.

Sämtliche oben als Beispiele betrachteten Funktionen sind stetig. Ebenso ist die Funktion $y = a^x$ stetig. Die Inverse dieser Funktion heißt der Logarithmus von y zur Basis a: $x = \overset{a}{\log}\, y$.

Für Funktionen mehrerer Veränderlicher lassen sich alle diese Betrachtungen in analoger Weise durchführen.

2. Infinitesimalrechnung für Funktionen einer Veränderlichen. 2a) **Definition des Differentialquotienten.** Sei

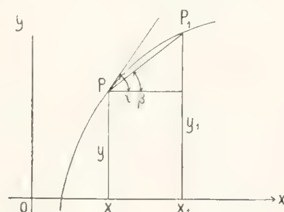


Fig. 3.

$y = f(x)$ eine durch Fig. 3 repräsentierte Funktion. Als **Maß für die Steilheit der** darstellenden Kurve in einem Punkte P(x, y), in welchem sie eine Tangente besitzt, die den Winkel α mit der x-Achse bildet, betrachten wir die Größe $\operatorname{tg}\alpha$. Um diese durch das analytische Gesetz der Funktion selbst ausdrücken zu können, fassen wir einen anderen Punkt $P_1(x_1, y_1)$ der Kurve ins Auge. Aus den Koordinaten von P und P_1 berechnet sich der Winkel β, den die Sekante PP_1 mit der x-Achse bildet, offenbar durch die Gleichung

$$(4) \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{y_1 - y}{x_1 - x}.$$

Läßt man nun P_1 gegen P rücken, so strebt die Sekante der Tangente als Grenzlage zu, und β strebt gegen α; hieraus ergibt sich für das Maß der Steilheit

$$(5) \qquad \operatorname{tg}\alpha = \lim_{x_1=x} \operatorname{tg}\beta = \lim_{x_1=x} \frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \lim_{x_1=x} \frac{f(x_1) - f(x)}{x_1 - x}.$$

Man bezeichnet diesen Limes als den **Differentialquotienten** oder die **Ableitung der Funktion an der Stelle x** und gebraucht für ihn die Symbole $\frac{dy}{dx}$ (**Leibniz**) oder $f'(x)$ (**Newton**) oder kurz y'. Die erste Schreibweise soll andeuten, daß der Differentialquotient der Limes des Quotienten zweier gegen Null konvergierender Differenzen ist.

Der Differentialquotient der Funktion $y =$ konst. ist offenbar Null; die lineare Funktion $y = ax + b$ hat die Ableitung $y' = a$. Um die Ableitung der allgemeinen Potenz $y = x^n$ zu berechnen, bilden wir

$$\frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \frac{x_1^n - x^n}{x_1 - x} = x_1^{n-1} + x x_1^{n-2} + x^2 x_1^{n-3} + \ldots + x^{n-2} x_1 + x^{n-1}.$$

Läßt man jetzt x_1 gegen x konvergieren, so werden in der Grenze alle n Glieder der rechten Seite gleich x^{n-1}, und man erhält

$$(6) \qquad \frac{dx^n}{dx} = n x^{n-1}.$$

Weiter berechnen wir die Ableitung der Funktion $y = \sin x$; es ist

$$y_1 - y = \sin x_1 - \sin x = 2 \cos \frac{x_1 + x}{2} \sin \frac{x_1 - x}{2},$$

also

$$\frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \cos \frac{x_1 + x}{2} \cdot \frac{\sin \frac{x_1 - x}{2}}{\frac{x_1 - x}{2}}.$$

Wegen Gleichung (2) ergibt sich hieraus

$$(7) \qquad \frac{d \sin x}{dx} = \cos x.$$

Ganz ebenso findet man

$$(8) \qquad \frac{d \cos x}{dx} = - \sin x.$$

Um die Funktion $y = a^x$ zu differentiieren, bilden wir

$$\frac{y_1-y}{x_1-x} = \frac{a^{x_1}-a^x}{x_1-x} = a^x\,\frac{a^{x_1-x}-1}{x_1-x}.$$

Setzen wir

$$a^{x_1-x}-1 = u$$

oder

$$x_1-x = \overset{a}{\log}\,(u+1)$$

so wird

$$\frac{a^{x_1-x}-1}{x_1-x} = \frac{u}{\overset{a}{\log}(u+1)} = 1 : \overset{a}{\log}\,(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

da $\lim\limits_{x_1=x} u = 0$ ist und nach Gleichung (3)

$$\lim_{u=0}\,(1+u)^{\frac{1}{u}} = e$$

ist, so folgt

(9) $$\frac{da^x}{dx} = \frac{a^x}{\overset{a}{\log}\,e}.$$

Besonders einfach wird diese Formel für die Basis e, weil $\overset{e}{\log}\,e = 1$ ist:

(10) $$\frac{de^x}{dx} = e^x.$$

Man nennt dieses Logarithmensystem das „natürliche" und schreibt kurz

$$\overset{e}{\log}\,x = \log \text{nat}\, x \text{ oder } \ln x.$$

2b) Differentiationsregeln. Zur Bestimmung des Differentialquotienten komplizierterer Funktionen dienen folgende einfache Regeln:

I) $$\frac{dcf(x)}{dx} = c\,\frac{df(x)}{dx},$$

wenn c eine Konstante ist.

II) $$\frac{d[f(x)+\varphi(x)]}{dx} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{d\varphi(x)}{dx}.$$

Der Beweis dieser beiden Regeln folgt unmittelbar aus der Definition des Differentialquotienten.

III) $$\frac{df(x).\varphi(x)}{dx} = f(x)\,\frac{d\varphi(x)}{dx} + \varphi(x)\,\frac{df(x)}{dx}.$$

Zum Beweise bilden wir den Differenzenquotienten; setzen wir $y = f.\varphi$, so wird

$$\frac{y_1-y}{x_1-x} = \frac{f(x_1)\varphi(x_1)-f(x)\varphi(x)}{x_1-x} = \frac{[f(x_1)-f(x)]\varphi(x_1)+[\varphi(x_1)-\varphi(x)]f(x)}{x_1-x}$$

Der Grenzwert hiervon für $x_1 = x$ ist offenbar der oben angegebene Ausdruck. Ganz ebenso zeigt man, daß

IV) $$\frac{d\,\frac{f(x)}{\varphi(x)}}{dx} = \frac{\varphi(x)\,\frac{df(x)}{dx} - f(x)\,\frac{d\varphi(x)}{dx}}{[\varphi(x)]^2}.$$

V) Ist $y = f(z)$ und $z = \varphi(x)$, so wird durch Einsetzen von z in den Ausdruck f y eine Funktion von x: $y = f(\varphi(x))$. Dann gilt die Regel

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df(z)}{dz}\cdot\frac{d\varphi(x)}{dx}.$$

Denn die triviale Gleichung

$$\frac{y_1-y}{x_1-x} = \frac{y_1-y}{z_1-z}\cdot\frac{z_1-z}{x_1-x}$$

bleibt in der Grenze für $x_1 = x$ bestehen.

VI) Für die Umkehrfunktion $x = \varphi(y)$ einer Funktion $y = f(x)$ folgt ohne weiteres aus der Bildungsweise des Differenzenquotienten:

$$\frac{d\varphi(y)}{dy} = \frac{1}{\frac{df(x)}{dx}}.$$

Mit diesen Regeln kann man wesentlich alle elementaren Funktionen differentiieren, Z. B. liefern die Regeln I und II den Differentialquotienten eines beliebigen Polynoms $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$:

(11) $$\frac{dy}{dx} = a_1 + 2a_2x + \dots + na_nx^{n-1}.$$

Die Quotientenregel liefert die Ableitung jeder gebrochenen rationalen Funktion, z. B. von $y = \frac{1}{x^m} = x^{-m}$; man erhält

$$d\,\frac{1}{x^m} = \frac{-m}{x^{m+1}}.$$

Setzt man $-m = n$, so haben wir hiermit auch für negative ganze Zahlen die Gleichung (6)

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

bewiesen. Daß sie auch für gebrochene Exponenten gilt, folgt aus den Regeln V und VI folgendermaßen:

Wir setzen $y = x^{\frac{p}{q}} = z^p$, wo $z = x^{\frac{1}{q}}$ ist (p, q ganze Zahlen); dann ist nach V

$$\frac{dy}{dx} = pz^{p-1}\cdot\frac{dx^{\frac{1}{q}}}{dx};$$

nun ist aber $z = x^{\frac{1}{q}}$ die inverse Funktion von $x = z^q$, also ist ihre Ableitung

$$\frac{dx^{\frac{1}{q}}}{dx} = \frac{1}{qz^{q-1}}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{p}{q}\,z^{p-q} = \frac{p}{q}\,x^{\frac{p}{q}-1}.$$

Damit ist auch für gebrochene Werte von n die Gleichung (6) bewiesen, und ein Grenzübergang zeigt, daß sie auch für irrationale Werte von n gilt. Weitere Beispiele für die Anwendung der obigen Regeln sind:

(12) $$\frac{d\,\mathrm{tg}\,x}{dx} = \frac{1}{\cos^2 x},$$

(13) $$\frac{d\,\mathrm{ctg}\,x}{dx} = \frac{-1}{\sin^2 x},$$

$$(14)\qquad \frac{d\arcsin x}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$(15)\qquad \frac{d\,\mathrm{arc\,tg}\,x}{dx} = \frac{1}{1+x^2},$$

$$(16)\qquad \frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}.$$

Für eine spätere Anwendung brauchen wir noch folgenden allgemeinen Satz:

Mittelwertsatz: Ist $y = f(x)$ eine, in einem Intervalle $x = a$ bis $x = b$ mit stetigem Differentialquotienten versehene Funktion, so gibt es in dem Intervalle mindestens eine Stelle ξ, für welche

$$f'(\xi) = \frac{f(b)-f(a)}{b-a}$$

ist.

Dieser Satz drückt die anschauliche Tatsache aus, daß es im Intervalle immer eine Tangente geben muß, die der Sekante zwischen den Endpunkten parallel ist (Fig. 4).

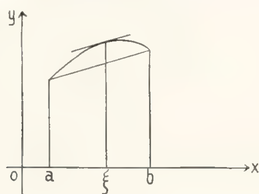


Fig. 4.

2c) Das unbestimmte Integral. Die Integralrechnung nimmt ihren Ausgangspunkt von dem Umkehrproblem der Differentiation:

Es ist eine Funktion $F(x)$ gesucht, deren Differentialquotient $\frac{dF(x)}{dx}$ gleich einer gegebenen Funktion $f(x)$ ist. Man nennt dann $F(x)$ das unbestimmte Integral von $f(x)$ und schreibt:

$$F(x) = \int f(x)dx.$$

Durch diese Forderung ist die Funktion $F(x)$ bis auf eine willkürlich bleibende additive Konstante eindeutig bestimmt. Denn seien $F(x)$ und $\Phi(x)$ zwei der Forderung genügende Funktionen, so muß die Funktion $y = F(x) - \Phi(x)$ nach den Regeln I) und II) von b) überall eine verschwindende Ableitung haben. Dann aber folgt nach dem Mittelwertsatze, daß auch der Differenzenquotient dieser Funktion y für jedes Intervall verschwinden muß, d. h. y hat in allen Punkten denselben Wert, ist konstant, etwa gleich c. Daher ist

$$F(x) - \Phi(x) = c.$$

Fie Formeln (6) bis (16) liefern nun unmittelbar die Integralformeln:

$$(17)\qquad \int x^n\,dx = \frac{x^{n+1}}{n+1},\ \text{für } n \neq -1,$$

$$(18)\qquad \int \frac{1}{x}\,dx = \ln x,$$

$$(19)\qquad \int \sin x\,dx = -\cos x,$$

$$(20)\qquad \int \cos x\,dx = \sin x,$$

$$(21)\qquad \int e^x\,dx = e^x,$$

$$(22)\qquad \int \frac{dx}{\cos^2 x} = \mathrm{tg}\,x,$$

$$(23)\qquad \int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\mathrm{ctg}\,x,$$

$$(24)\qquad \int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin x,$$

$$(25)\qquad \int \frac{dx}{1+x^2} = \mathrm{arc\,tg}\,x.$$

Den unter b) zusammengestellten Regeln zur Differentiation entsprechen zum Teil Integrationsregeln, wie z. B.

$$(\mathrm{I}')\qquad \int c\,f(x)dx = c\int f(x)dx,$$

$$(\mathrm{II}')\qquad \int \{f(x)+\varphi(x)\}dx = \int f(x)dx + \int \varphi(x)dx,$$

$$(\mathrm{V}')\qquad \int f(\varphi(x))dx = \int f(y).\frac{d\psi(y)}{dy}\,dy,$$

wo $x = \psi(y)$ die Umkehrfunktion von $y = \varphi(x)$ ist.

Von besonderer Wichtigkeit ist die folgende Regel, die sich aus dem Satze III) von Abschnitt b) ergibt und als die Regel der „Produktintegration" oder der „partiellen Integration" bezeichnet wird:

$$(\mathrm{III}')\qquad \int f(x).\varphi'(x)dx = f(x)\varphi(x) - \int \varphi(x)f'(x)dx.$$

Z. B. ist

$$\int x \sin x\,dx = \int x\frac{d(-\cos x)}{dx}\,dx$$
$$= -x\cos x + \int \cos x\,dx = -x\cos x + \sin x.$$

Ferner

$$\int \ln x\,dx = \int \ln x\frac{dx}{dx}\,dx = x\ln x - \int x\,.\,\frac{1}{x}\,dx$$
$$= x(\ln x - 1).$$

2d) Das bestimmte Integral. Die Bestimmung der in dem unbestimmten Integral auftretenden willkürlichen additiven Konstanten pflegt man vorzunehmen, indem man von der Funktion $F(x)$ fordert, daß

sie für einen bestimmten „Anfangswert" $x = a$ verschwindet. Ist

$$\Phi(x) = \int f(x)dx$$

irgend eines der möglichen unbestimmten Integrale, so wird unsere Forderung befriedigt durch die Funktion

$$F(x) = \Phi(x) - \Phi(a);$$

$-\Phi(a)$ ist also die gesuchte Integrationskonstante. Man bezeichnet einen Ausdruck der Form

$$\Phi(b) - \Phi(a) = \int_a^b f(x)dx$$

als das bestimmte Integral der Funktion $f(x)$ zwischen a und b.

Die geometrische Bedeutung dieser Definition erhellt aus folgender Betrachtung. Er sei $J_a(x)$ der Flächeninhalt, der von der x-Achse, den Ordinaten in den Punkten a und x und der Kurve $y = f(x)$ begrenzt wird; diesen kann man als Funktion von x ansehen. Wir behaupten, daß der Differentialquotient dieser Funktion gleich $f(x)$ ist. Zum Beweise betrachten wir den Flächeninhalt des Streifens, den die Ordinate beschreibt, wenn man von x nach x_1 übergeht; die Größe desselben ist offenbar (Fig. 5)

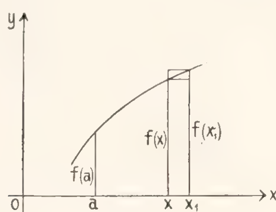


Fig. 5.

gleich $J_a(x_1) - J_a(x)$ und liegt bei hinreichend nahem x_1 zwischen den Inhalten der beiden gezeichneten Rechtecke, nämlich $(x_1 - x) f(x)$ und $(x_1 - x) f(x_1)$. Der Differenzenquotient liegt daher zwischen den Werten $f(x_1)$ und $f(x)$ und konvergiert gegen $f(x)$, wenn x_1 gegen x konvergiert:

$$\frac{dJ_a(x)}{dx} = \lim_{x_1 = x} \frac{J_a(x_1) - J_a(x)}{x_1 - x} = f(x).$$

Da nun offenbar $J_a(a) = 0$ ist, ist $J_a(x)$ das bestimmte Integral von $f(x)$ zwischen a und x:

$$J_a(x) = \int_a^x f(x)dx.$$

Das bestimmte Integral ist also nichts als der betrachtete Flächeninhalt. Indem man diese Eigenschaft zum Ausgangspunkte nimmt, gewinnt man eine andere Definition des bestimmten Integrales, die für viele Anwendungen die sachgemäße Grundlage bildet.

Man kann nämlich den Flächeninhalt unter einer Kurve unabhängig als einen Grenzwert definieren. Hierzu denkt man sich das Intervall von a bis b in n gleiche Teile von der Länge $h = \frac{b-a}{n}$ eingeteilt und die Kurve $y = f(x)$ eingeschlossen zwischen das eingeschriebene und das umschriebene treppenförmige Polygon, dessen Ecken auf der Kurve über den Teilpunkten liegen (Fig. 6). Dann ist, wenn die Kurve fort-

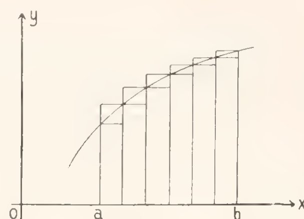


Fig. 6.

während wächst oder fällt, der fragliche Flächeninhalt eingeschlossen zwischen den Grenzen

$$h\{f(a) + f(a+h) + f(a+2h) + \ldots + f(a+(n-1)h)\}$$

und

$$h\{f(a+h) + f(a+2h) + \ldots + f(a+(n-1)h) + f(b)\}$$

Das bestimmte Integral kann also als Grenzwert einer dieser Größen bei wachsendem n definiert werden.

Die hier gemachten Einschränkungen sind nicht wesentlich und lassen sich leicht beseitigen.

2e) Höhere Differentialquotienten. Man kann den Prozeß der Differentiation auf die Ableitung einer Funktion anwenden. Sei $y = f(x)$ irgendeine Funktion,

$$y' = \frac{df(x)}{dx} = f'(x)$$

ihre Ableitung, so nennt man $\frac{df'(x)}{dx}$ die „zweite Ableitung" oder den „zweiten Differentialquotienten" von $f(x)$ und bezeichnet ihn mit

$$y'' = \frac{df'(x)}{dx} = \frac{d^2f(x)}{dx^2} = f''(x).$$

Analog definiert und bezeichnet man die dritte, vierte, ... Ableitung:

$$y''' = \frac{d^3f(x)}{dx^3} = f'''(x), \ldots$$

allgemein

$$y^{(n)} = \frac{d^n f(x)}{dx^n} = f^{(n)}(x).$$

So z. B. ist

$$\frac{d^2 x^m}{dx^2} = m(m-1)x^{m-2},$$

allgemein

$$\frac{d^n x^m}{dx^n} = (m-1)(m-2)\ldots(m-(n+1))\,x^{m-n}$$

(26) $(m < n)$.

Ferner

(27) $$\frac{d^n 1/x}{dx^n} = (-1)^n \frac{n!}{x^n};$$

(28) $$\frac{d^n e^x}{dx} = e^x.$$

Für $y = \sin x$ bilden die Ableitungen den periodischen Zyklus

(29) $y = \sin x,\ y' = \cos x,\ y'' = -\sin x,$
$y''' = -\cos x,\ y'''' = \sin x, \ldots;$

für $y = \cos x$ erhält man ebenso

(30) $y = \cos x,\ y' = -\sin x,\ y'' = -\cos x,$
$y''' = \sin x,\ y'''' = \cos x, \ldots$

2f) **Maxima und Minima.** Eines der ältesten Probleme der Differentialrechnung ist die Bestimmung der Maxima und Minima einer Funktion.

Man sagt, eine Funktion $y = f(x)$ habe an einer Stelle $x = a$ ein Maximum bezw. ein Minimum, wenn die Funktionswerte in der Nachbarschaft der Stelle sämtlich kleiner bezw. größer sind als $f(a)$.

Für ein Maximum ist danach der Differenzenquotient

$$\frac{f(x) - f(a)}{x - a}$$

in der Nähe der Stelle $x = a$ positiv oder negativ, je nachdem x rechts oder links vom Punkte a liegt. Sein Grenzwert würde sich daher $\geqq 0$ erweisen, wenn x von rechts an a heranrückt, und $\leqq 0$, wenn x von links an a heranrückt. Da unter der Annahme, daß $f(x)$ einen stetigen Differentialquotienten besitzt, dieser Grenzwert eindeutig bestimmt ist, so folgt, daß er den Wert 0 hat. Entsprechendes gilt für das Minimum. Wir erhalten den Satz: Wenn eine Funktion mit stetigem Differentialquotienten im Innern eines Intervalles ein Maximum oder Minimum besitzt, so verschwindet dort ihr Differentialquotient.

Geometrisch drückt dieser Satz die anschaulich evidente Tatsache aus, daß bei einem Maximum oder Minimum die Tangente an die Kurve $y = f(x)$ horizontal ist (Fig. 7).

So sind z. B. die Maxima und Minima von $y = \sin x$ die Nullstellen der Ableitung $y' = \cos x$, d. h. die Stellen

$$\pm\frac{\pi}{2},\ \pm\frac{3\pi}{2},\ \pm\frac{5\pi}{2}, \ldots$$

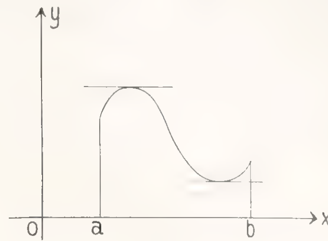


Fig. 7.

Ein weiteres Beispiel bietet die geometrische Aufgabe, einen Punkt x der x-Achse zu suchen, für welchen die Summe der Entfernungen von zwei gegebenen, oberhalb der x-Achse gelegenen Punkten $P_1(a_1, b_1)$ und $P_2(a_2, b_2)$ ein Minimum wird (Fig. 8). Wir haben dann die Funktion

$$f(x) = \sqrt{(x-a_1)^2 + b_1^2} + \sqrt{(x-a_2)^2 + b_2^2}$$

zum Minimum zu machen.

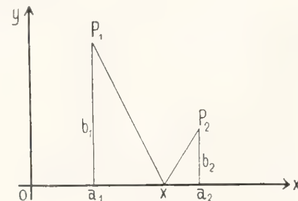


Fig. 8.

Die Bedingungsgleichung lautet

$$f'(x) = \frac{x-a_1}{\sqrt{(x-a_1)^2 + b_1^2}} + \frac{x-a_2}{\sqrt{(x-a_2)^2 + b_2^2}} = 0.$$

Dies sagt geometrisch aus, daß die Verbindungslinien des Punktes x mit P_1 und P_2 gleiche Neigung gegen die x-Achxe haben müssen (Spiegelungsgesetz).

Ob ein Maximum oder Minimum vorliegt, erkennt man aus dem Vorzeichen der zweiten Ableitung. Denn im Falle des Maximums muß der Winkel α zwischen Tangente und x-Achse abnehmen, wenn man in Richtung wachsender x das Maximum passiert; beim Minimum muß α dabei zunehmen. Die Funktion $\operatorname{tg}\alpha = \frac{dy}{dx} = f'(x)$ nimmt also beim Maximum ab, beim Minimum zu, d. h. es ist

$$\frac{d^2y}{dx^2}\left\{\begin{array}{l} <0 \text{ beim Maximum,} \\ >0 \text{ beim Minimum.}\end{array}\right.$$

Der Grenzfall $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$ ist dabei ausgenommen; er entspricht im allgemeinen einem Wendepunkte (Fig. 9).

So ist bei der Funktion $y = \sin x$ die zweite Ableitung $y'' = -\sin x$, es ist also z. B. die Stelle $x = \frac{\pi}{2}$ ein Maximim, $x = \frac{3\pi}{2}$ ein Minimum.

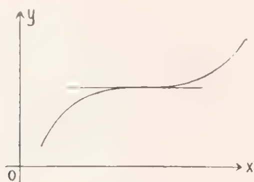


Fig. 9.

2g) Unendliche Reihen. Zur praktischen Berechnung von Zahlen oder Funktionen bedient man sich häufig eines besonderen Typus von Grenzprozessen, der „unendlichen Reihen".

Seien $a_1, a_2, a_3, \ldots$ unendlich viele, durch irgendein Gesetz gegebene Zahlen. Wir bilden der Reihe nach die Summen

$$s_1 = a_1, s_2 = a_1 + a_2, s_3 = a_1 + a_2 + a_3, s_4 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4, \ldots$$

Wenn nun der Grenzwert

$$\lim_{n=\infty} s_n$$

existiert, so nennen wir

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots$$

eine „konvergente Reihe" und

$$s = \lim_{n=\infty} s_n = a_1 + a_2 + a_3 + \ldots$$

ihre Summe.

Ein bekanntes einfaches Beispiel einer konvergenten Reihe ist die „geometrische Reihe"

$$(31) \qquad 1 + x + x^2 + \ldots\ldots = \frac{1}{1-x}.$$

Es ist klar, daß bei einer konvergenten Reihe das Glied a_n mit wachsendem n gegen Null konvergieren muß. Doch reicht diese Forderung nicht hin, wie das Beispiel der nicht konvergenten (divergenten) „harmonischen" Reihe $1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \ldots$ zeigt. Wenn nicht nur die Reihe $a_1 + a_2 + a_3 + \ldots$, sondern auch die Reihe der absoluten Beträge $|a_1| + |a_2| + |a_3| + \ldots$ konvergiert, so heißt die Reihe „absolut" oder „unbedingt" konvergent. Alle anderen Reihen heißen „bedingt" konvergent.

So ist z. B. die Reihe $1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots$ bedingt konvergent.

Von allgemeinen Konvergenzsätzen erwähnen wir nur die beiden folgenden:

1. Eine Reihe mit gegen Null abnehmenden Gliedern konvergiert stets dann, wenn die Glieder abwechselndes Vorzeichen haben.

2. Eine Reihe konvergiert immer dann absolut, wenn die absoluten Beträge ihrer Glieder kleiner sind als die der entsprechenden Glieder einer absolut konvergenten Reihe.

Häufig vorkommende konvergente Reihen sind:

$$(32) \quad 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1.2} + \frac{1}{1.2.3} + \frac{1}{1.2.3.4} + \ldots = e,$$

$$(33) \quad 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \ldots\ldots = \frac{\pi^2}{6},$$

$$(34) \quad 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + - \ldots\ldots = \frac{\pi}{4}.$$

Sind die Glieder $a_1, a_2, \ldots$ einer unendlichen Reihe Funktionen von x, so stellt die Reihe

$$a_1(x) + a_2(x) + \ldots = s(x)$$

eine Funktion von x in einem Intervalle von α bis β dar, wenn die Reihe für jeden Punkt x des Intervalles konvergiert.

Ein Beispiel hierfür ist die geometrische Reihe (31) als Funktion von x.

Ist die dargestellte Funktion s(x) hinreichend stetig und differentiierbar, so darf man in den meisten, bei den Anwendungen auftretenden Fällen den Differentialquotienten und das Integral der Funktion s(x) bilden, indem man diese Operationen an jedem Gliede der Reihe vornimmt.

Integriert man z. B. die geometrische Reihe

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \ldots\ldots$$

gliedweise zwischen den Grenzen 0 und x (wo $|x| < 1$ bleiben muß, damit die Reihe konvergiert) so erhält man:

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = \int_0^x 1 . dx + \int_0^x x\,dx + \int_0^x x^2 dx + \ldots\ldots;$$

die linke Seite ist offenbar gleich $\log(1-x)$, da die Ableitung dieser Funktion gleich $\frac{1}{1-x}$ ist und sie für $x=0$ verschwindet; es ergibt sich also die „logarithmische Reihe":

$$(34) \quad \log(1-x) = x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4} + \ldots,$$

die für alle $|x| < 1$ konvergiert.

2h) Potenzreihen. Ein besonders wichtiger Spezialfall von Reihen, deren Glieder Funktionen von x sind, sind die „Potenzreihen", die die Form

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \ldots$$

haben und für die wir oben einige Beispiele kennen gelernt haben (Formeln 31 und 34); oder allgemeiner

$$f(x) = a_0 + a_1(x-\alpha) + a_2(x-\alpha)^2 + \ldots$$

Diese zeichnen sich dadurch aus, daß man sie, solange sie konvergent sind, gliedweise differentiieren und integrieren darf und auf diese Weise eine Darstellung für die

Koeffizienten $a_0, a_1, \ldots$ durch die Werte der sukzessiven Ableitungen an der Stelle $x = a$ erhalten kann. Bildet man nämlich der Reihe nach die Differentialquotienten:

$$f'(x)=1.a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + \ldots,$$
$$f''(x)=1.2a_1 + 1.2.3a_3(x-a) + \ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

und setzt hierin $x = a$, so findet man:

$$a_0=f(a),\ a_1=f'(a),\ a_2=\frac{1}{1.2}f''(a),$$
$$a_3=\frac{1}{1.2.3}f'''(a),\ \ldots.$$

Die Entwickelung der Funktion $f(x)$ läßt sich also folgendermaßen schreiben:

$$f(x) = f(o) + f'(a).(x-a) + \frac{f''(a)}{1.2}.(x-a)^2 + \frac{f'''(a)}{1.2.3}.(x-a)^3 + \ldots.$$

Diese Entwickelung heißt die Taylorsche Reihe der Funktion an der Stelle $x = a$. Es zeigt sich, daß die in den Anwendungen vorkommenden Funktionen, von vereinzelten Ausnahmestellen a abgesehen, sich stets in solche Taylorsche Reihen entwickeln lassen.

So gelten z. B. an der Stelle $x=0$ die folgenden Entwickelungen:

$$(35)\quad e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{1.2} + \frac{x^3}{1.2.3} + \frac{x^4}{1.2.3.4} + \ldots;$$

denn es ist die n-te Ableitung der Funktion e^x selbst gleich e^x, hat also an der Stelle $x=0$ den Wert 1. Ferner wird:

$$(36)\quad \sin x = x - \frac{x^3}{1.2.3} + \frac{x^5}{1.2.3.4.5} - + \ldots,$$

$$(37)\quad \cos x = 1 - \frac{x^2}{1.2} + \frac{x^4}{1.2.3.4} - + \ldots,$$

wie man aus den Formeln (29) und (30) für die höheren Ableitungen dieser Funktionen ablesen kann.

Ebenso bestätigt man, daß man die oben angegebenen Reihen, die „geometrische“ (31) und die „logarithmische“ (34) als Taylorsche Reihen auffassen kann. Schließlich erhält man die Binomialreihe

$$(38)\quad (1+x)^n = 1 + \frac{n}{1}x + \frac{n(n-1)}{1.2}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}x^3 + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1.2.3.4}x^4 + \ldots,$$

welche für beliebige Exponenten n und für alle $|x|<1$ gilt. Ist n eine positive ganze Zahl, so bricht die Reihe an der n-ten Stelle ab, und man erhält den bekannten „binomischen Lehrsatz“.

2i) Fouriersche Reihen (Genaueres s. in dem Artikel „Fouriersches Theorem“). Nächst den Potenzreihen sind für die Anwendungen am wichtigsten die „trigonometrischen Reihen“, welche die Form

$$(39)\quad f(x) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos x + a_2 \cos 2x + \ldots + b_1 \sin x + b_2 \sin 2x + b_3 \sin 3x + \ldots$$

haben. Wenn eine solche Reihe hinreichend konvergiert, um sich gliedweise integrieren zu lassen, so gestattet sie ebenfalls eine einfache Darstellung der Koeffizienten durch die Funktion $f(x)$. Multipliziert man nämlich die Reihe mit $\cos nx$ oder $\sin nx$ und integriert sie zwischen 0 und 2π, so erhält man wegen der leicht zu beweisenden Relationen:

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 nx dx = \pi,\quad \int_0^{2\pi} \sin^2 nx dx = \pi,$$

$$\left.\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \cos nx \cos mx dx = 0\\ \int_0^{2\pi} \sin nx \sin mx dx = 0\end{aligned}\right\}\ \text{für } m \neq n$$

$$\int_0^{2\pi} \sin nx \cos mx dx = 0 \quad \text{für alle } m, n$$

die Ausdrücke:

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} a_n &= \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(x) \cos nx dx,\\ b_n &= \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(x) \sin nx dx.\end{aligned}\right.$$

Die Entwickelung (39) heißt dann die „Fouriersche Entwickelung“ der Funktion $f(x)$ im Intervalle von 0 bis 2π. Außerhalb des Intervalles von 0 bis 2π wiederholen sich die Werte der Reihe periodisch mit der Periode 2π.

Man kann durch solche Fouriersche Reihen nicht nur Funktionen mit einfachem analytischen Bildungsgesetze und überall stetigem Differentialquotienten usw. darstellen, sondern in sehr weiten Grenzen auch Funktionen, deren Bildungsgesetz kompliziert, etwa für verschiedene Intervalle verschieden ist, und deren Kurven Ecken besitzen können.

So wird z. B. die durch Figur 10 dargestellte

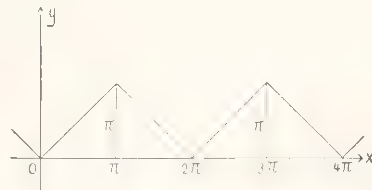


Fig. 10.

Funktion, die in dem Intervalle von 0 bis π gleich x, von π bis 2π gleich $2\pi-x$ ist, durch folgende Reihe dargestellt:

$$\frac{\pi}{4} = \frac{2}{\pi}\left(\frac{\cos x}{1^2} + \frac{\cos 3x}{3^2} + \frac{\cos 5x}{5^2} + \dots\right).$$

Die Bedeutung dieser Entwickelung besteht darin, daß sie ein Hilfsmittel darbietet, um beliebige Vorgänge als Superposition von periodischen Vorgängen darzustellen (z. B. die Auflösung eines Klanges in harmonische Obertöne).

3. Infinitesimalrechnung für Funktionen mehrerer Veränderlichen. 3a) Partielle Differentialquotienten und totales Differential. Wie schon unter 1d) hervorgehoben, lassen sich die Betrachtungen über Stetigkeit usw. auch auf Funktionen mehrerer Variabeln ausdehnen. Wir wollen uns hier zumeist auf zwei unabhängige Variable x und y beschränken.

Sei $z = f(x, y)$ eine Funktion dieser beiden Variabeln, so heißt sie an der Stelle $x = a$, $y = b$ stetig, wenn

$$\lim_{\substack{x=a\\y=b}} f(x, y) = f(a, b)$$

ist, wobei dieser Limes so zu verstehen ist, daß die beiden Variablen x und y sich den Werten a bezw. b unabhängig voneinander in beliebiger Weise nähern. Man repräsentiert eine solche Funktion durch eine über der xy-Ebene im xyz-Raume ausgebreitete Fläche, für welche $z = f(x, y)$ ist (Fig. 11).

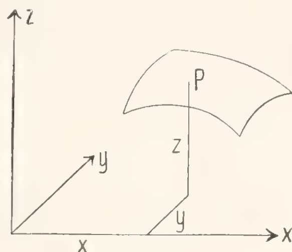


Fig. 11.

Ist eine Funktion für jeden Punkt eines Gebietes G der xy-Ebene stetig, so heißt sie in diesem Gebiete stetig. Denkt man sich den Wert von y festgehalten, so wird z eine Funktion von x allein; den Differentialquotienten dieser Funktion nach x — wenn er existiert — nennt man „partielle Ableitung" der Funktion z nach x und bezeichnet ihn durch eines der Symbole

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}.$$

Ebenso definiert man die partielle Ableitung nach y:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}.$$

In derselben Weise werden die höheren partiellen Differentialquotienten definiert als partielle Ableitungen der partiellen Ableitungen, und man bezeichnet sie durch Symbole wie

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y^2},$$
$$\frac{\partial^3 z}{\partial x^3}, \quad \frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y}, \quad \dots\dots$$

Dabei kann man zeigen, daß die Reihenfolge der Differentiationen gleichgültig ist, wenn die partiellen Ableitungen stetig sind. Es ist z. B.

$$(41) \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

Ist z. B. $z = \sin(x+y)$, so ist

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \cos(x+y), \quad \frac{\partial z}{\partial y} = \cos(x+y);$$

oder ist $z = xy$, so ist

$$\frac{\partial z}{\partial x} = y, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = x.$$

Geometrisch sind die partiellen Ableitungen 1. Ordnung dadurch charakterisiert, daß die Gleichung der Tangentialebene an die Fläche $z = f(x, y)$ im Punkte x_0, y_0, z_0 lautet:

$$z - z_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x_0, y_0} (x - x_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x_0, y_0} (y - y_0).$$

Haben die Differenzen $x - x_0 = \Delta x$, $y - y_0 = \Delta y$ kleine Werte, so werden übereinander liegende Punkte der Fläche und der Tangentialebene nur wenig verschieden sein, und man wird den durch die Gleichung

$$\Delta z = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y$$

gegebenen Zuwachs von z approximativ als Zuwachs der Funktion f(x, y) bezeichnen können. Sind die Zuwächse Δx, Δy, Δz so klein, daß man den dabei gemachten Fehler vernachlässigen darf, so nennt man sie häufig „Differentiale" und gebraucht die Symbole dx, dy, dz; man schreibt dann

$$(42) \qquad dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

und nennt die rechte Seite „das totale Differential" der Funktion f(x, y).

3b) Das Linienintegral. In der xy-Ebene sei eine Kurve C dadurch definiert, daß x und y als Funktionen einer dritten Variabeln (Parameter), etwa der von einem bestimmten Anfangspunkte A gezählten Bogenlänge s, gegeben sind (Fig. 12):

$$x = f(s), \quad y = g(s).$$

Sind ferner zwei mit stetigen partiellen Ableitungen versehene Funktionen P(x, y), Q(x, y) gegeben, so bezeichnet man den Ausdruck

$$\int^{s} (P dx - Q dy)$$

als das vom Punkte P_1 zum Punkte P_2 der Kurve C erstreckte Linienintegral des Differentialausdruckes $Pdx + Qdy$ und

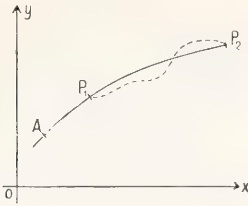


Fig. 12.

versteht darunter das gewöhnliche bestimmte Integral

$$\int_{s_1}^{s_2}\left\{P\left(f(s),\ g(s)\right)\frac{df}{ds} + Q\left(f(s),\ g(s)\right)\frac{dg}{ds}\right\}ds,$$

wobei s_1 und s_2 die den Punkten P_1 und P_2 zugehörigen Werte der Bogenlänge s sind.

In den physikalischen Anwendungen erhebt sich häufig die Frage, wie die Funktionen $P(x, y)$ und $Q(x, y)$ beschaffen sein müssen, damit dieses Integral nur von der Lage der Punkte P_1 und P_2, nicht mehr von der Wahl des Verbindungsweges C abhängt.

Bezeichnen wir die Koordinaten des Punktes P_2 mit x und y und denken uns den Punkt P_1 festgehalten, den Punkt P_2 variabel, so ist im Falle der Unabhängigkeit des Integrales vom Wege dieses eine Funktion $z = F(x, y)$, und es ist anschaulich klar und leicht streng beweisbar, daß der Ausdruck $Pdx + Qdy$ gleich dem totalen Differential der Funktion $F(x, y)$ ist. Es ist also

$$P = \frac{\partial F}{\partial x},\quad Q = \frac{\partial F}{\partial y},$$

und wegen der Vertauschbarkeit der Differentiationsfolge (Formel 41) folgt hieraus für P und Q die Bedingung

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \tag{43}$$

Diese Bedingung erweist sich als notwendig und hinreichend für die Unabhängigkeit des Linienintegrales vom Wege.

In der Thermodynamik sind z. B. die „Arbeit" und die „Wärme" Linienintegrale, die vom Wege abhängen; ihre Summe, die „Energie", ist vom Wege unabhängig. In der Theorie des Elektromagnetismus ist das Linienintegral der magnetischen Feldstärke vom Wege unabhängig, solange dieser nur so verändert wird, daß er keine elektrische Stromlinie schneidet.

3c) Mehrfache Integrale. Der Integralbegriff läßt sich auf die Funktionen mehrerer Variabeln verallgemeinern.

Man geht hier zweckmäßig von der Betrachtung des bestimmten Integrales aus. Es sei G ein Gebiet der xy-Ebene, $f(x, y)$ eine in diesem Gebiete stetige Funktion. Man denke sich das Gebiet etwa durch eine quadratische Einteilung in eine große Zahl n von Teilgebieten eingeteilt, deren Flächeninhalt, abgesehen von den an den Rand stoßenden Gebieten, bei allen denselben Wert h hat (Fig. 13).

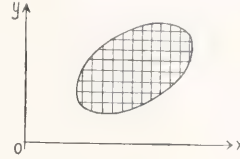


Fig. 13.

In jedem dieser Teile wählen wir irgendeinen Punkt mit den Koordinaten x_1, y_1; $x_2, y_2, \ldots$ und bilden die Summe
$h\{f(x_1, y_1) + f(x_2, y_2) + \ldots\ldots + f(x_n, y_n)\}$,
welche offenbar die Summe der Rauminhalte der kleinen Parallelepipede darstellt, deren Grundflächen die Teilgebiete und deren Höhen die Funktionswerte an den Stellen $x_1, y_1; x_2, y_2 \ldots$ sind. Die Summe approximiert daher den über dem Gebiete G zwischen diesen und der Fläche $z = f(x, y)$ gelegenen Raumteil, und zwar um so besser, je enger die Maschenteilung, d. h. je größer n ist.

Den Grenzwert dieser Summe für wachsendes n, der also genau den betrachteten Rauminhalt darstellt, nennt man das „Doppelintegral der Funktion $f(x, y)$ über das Gebiet G" und bezeichnet es mit

$$\iint\limits_G f(x.\ y)dxdy.$$

Ist speziell das Gebiet G ein parallel zu den Koordinatenachsen orientiertes Rechteck, so schreibt man das Integral auch so

$$\int_{x_1}^{x_2}\int_{y_1}^{y_2} f(x,\ y)dxdy, \tag{44}$$

wo die Zahlen $x_1\ y_1\ x_2 y_2$ die Koordinaten der Ecken des Rechtecks bedeuten. Mit dieser Darstellung deutet man die Tatsache an, daß man den Wert des Integrals auch erhalten kann, indem man die Funktion $f(x, y)$ zunächst bei konstantem y (d. h. in horizontaler Richtung) als Funktion von x allein zwischen x_1 und x_2 integriert und die so entstehende Funktion von y sodann zwischen den Grenzen y_1 und y_2 integriert (Fig. 14).

Dieselbe Auffassung und Darstellung (44) ist auch allgemein zulässig, nur sind dann x_1 und x_2 nicht konstant, sondern hängen von y ab: es sind nämlich (wenn das Gebiet G konvex ist) die x-Koordinaten der Schnittpunkte einer im Abstande y von der x-Achse

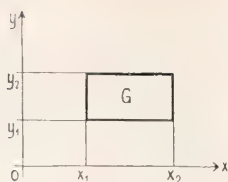


Fig. 14.

gezogenen Parallelen zur x-Achse mit der Randkurve des Gebietes G (Fig. 15). Diese

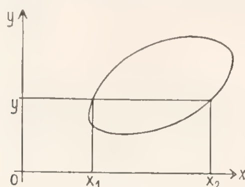


Fig. 15.

Reduktion der mehrfachen Integrale auf eine Sukzession einfacher Integrale ist eine vielgebrauchte Methode zur Wertbestimmung von mehrfachen Integralen.

So ist z. B. das Integral der Funktion $z=xy$ über das durch die beiden Einheitsstrecken der Koordinatenachsen bestimmte Quadrat

$$\iint\limits_{\square} xy\,dx\,dy = \int\limits_0^1\int\limits_0^1 xy\,dx\,dy = \int\limits_0^1 \left[\frac{x^2}{2}\right]_0^1 y\,dy =$$

$$\int\limits_0^1 \frac{y}{2}\,dy = \frac{1}{2}\left[\frac{y^2}{2}\right]_0^1 = \frac{1}{4}.$$

Ist speziell die Funktion $f(xy) = 1$, so ist das Integral

$$\iint dx\,dy$$

gleich dem Flächeninhalte des Gebietes G. Führt man hier die Integration nach y aus, so kommt man auf die frühere Darstellung des Flächeninhalts (2d) durch ein einfaches bestimmtes Integral zurück.

Häufig ist es zweckmäßig, zur Fixierung eines Punktes P in der Ebene nicht die rechtwinkligen Koordinaten x, y, sondern „Polarkoordinaten“ zu benutzen, d. h. den Abstand r vom Nullpunkte und den Winkel φ, den der Radius Vektor mit der positiven x-Achse einschließt (Fig. 16). r und φ hängen mit x und y durch die Gleichungen zusammen:

$$x = r\cos\varphi$$
$$y = r\sin\varphi.$$

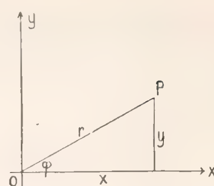


Fig. 16.

Will man diese Variabeln zur Wertbestimmung des Integrales

$$\iint\limits_G f(xy)\,dx\,dy$$

benützen, so legt man statt der rechtwinkligen Einteilung ein System von konzentrischen Kreisen und Radien Vektoren zugrunde. Die Gebiete, die gleichen Zuwächsen Δr und $\Delta\varphi$ entsprechen, sind hierbei begrenzt von Stücken zweier benachbarten Radien der Länge Δr und Stücken zweier parallelen Kreisbögen der Länge $r\Delta\varphi$ bezw. $(r+\Delta r)\Delta\varphi$ (Fig. 17). Der

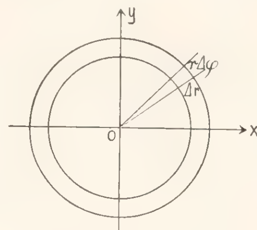


Fig. 17.

Flächeninhalt eines solchen Teilgebietes wird also angenähert dargestellt durch den Ausdruck

$$r\Delta r\Delta\varphi.$$

Sehen wir wieder $\Delta r\,\Delta\varphi = h$ und gehen zur Grenze bei wachsender Feinheit der Einteilung über, so erhalten wir, wie oben, das Doppelintegral, das man konsequenterweise durch das Symbol

$$\iint\limits_G f(r,\varphi)\,r\,dr\,d\varphi$$

bezeichnet und nunmehr durch sukzessive Integration nach den Variabeln r und φ bestimmen kann.

Als Beispiele berechnen wir den Rauminhalt der Halbkugel vom Radius a (Fig. 18). Für diese ist offenbar

$$z^2 + r^2 = a^2,$$

also

$$z = \sqrt{a^2 - r^2}.$$

Das Integrationsgebiet ist der Einheits-

kreis der xy-Ebene, der in Polarkoordinaten durch r=a dargestellt wird; dieser Kreis wird vollständig überstrichen, wenn r von 0 bis a, φ von 0 bis

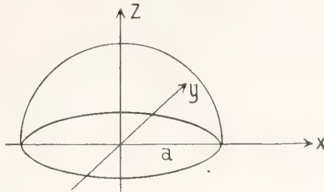


Fig. 18.

2π läuft. Der gesuchte Rauminhalt wird also durch das Doppelintegral

$$\int_0^a\int_0^{2\pi}\sqrt{a^2-r^2}\,r\,dr\,d\varphi$$

dargestellt.

Hier läßt sich die Integration nach φ ausführen; man erhält

$$2\pi\int_0^a\sqrt{a^2-r^2}\,r\,dr.$$

Führt man ferner gemäß Formel (V′) statt r die neue Variable $u=a^2-r^2$ ein, so bekommt das Integral die Gestalt

$$-2\pi\,\frac{1}{2}\int_{a^2}^0\sqrt{u}\,du$$

$$=\pi\int_0^{a^2}u^{\frac{1}{2}}\,du=\frac{2\pi}{3}\,a^3.$$

Die ganze Kugel hat also den Rauminhalt

$$\frac{4\pi}{3}\,a^3.$$

Literatur. *Obige Ausführungen sollen keine Darstellung des heutigen Standes der Infinitesimalrechnung, sondern nur eine Skizze ihrer Anfangsgründe bedeuten. Zum eindringenden Studium heben wir aus der außerordentlich umfangreichen Literatur etwa die folgenden Werke hervor:*

Elementare Bücher für Naturforscher: ***Nernst und Schoenfliess,*** *Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften.* — ***H. A. Lorentz,*** *Differential- und Integralrechnung.* — ***v. Mangold,*** *Lehrbuch der Mathematik.*

Wissenschaftliche Lehrbücher: ***Genocchi-Peano, Serret-Harnack, Kowaleski.***

Handbücher: ***Jordan,*** *Cours d'Analyse.* — ***Goursat,*** *Cours d'Analyse.* — ***De la Vallée Poussin,*** *Cours d'Analyse infinitésimale.*

M. Born.

Infrarot.

1. Definition und Historisches. 2. Apparate. 3. Dispersion. 4. Reflexion. 5. Emission. 6. Absorption. 7. Infrarote und Hertzsche Wellen. 8. Zusammenhang zwischen infraroten Frequenzen und anderen physikalischen Größen.

1. Definition und Historisches. Infrarote, ultrarote oder Wärmestrahlung nennt man denjenigen Teil des Spektrums, der an das rote Ende des sichtbaren Spektrums anschließend in das Gebiet der längeren Wellen führt. Im Jahre 1800 entdeckte F. W. Herschel, daß die bereits im sichtbaren Teil des Spektrums auftretende Erwärmung eines Thermometers beim Ueberschreiten des roten Endes desselben noch zunimmt, um erst nach Erreichung eines Maximums zu verschwinden. Diese Strahlung ist von M. Melloni u. a. eingehend untersucht worden.

A. M. Ampère behauptete im Jahre 1835 zuerst die Wesensgleichheit von Licht- und Wärmestrahlung. Diese Ansicht hat sich nach mancherlei Kämpfen als richtig erwiesen. Zwischen sichtbarem Licht und infraroter Strahlung besteht nur ein quantitativer Unterschied in der Wellenlänge. Die Sonderstellung des sichtbaren Spektrums hat also keine rein physikalische Berechtigung, sondern beruht nur auf den Empfindlichkeitsgrenzen des menschlichen Auges.

Im weiteren Verlaufe wurden die wesentlichen Eigenschaften des sichtbaren Lichtes auch bei der infraroten Strahlung nachgewiesen. E. Fizeau und G. Foucault brachten sie zur Interferenz und stellten die ersten Wellenlängenmessungen an. E. Becquerel, E. Lommel u. a. gelang es, infrarote Spektren bis etwa zur doppelten Wellenlänge des roten Lichtes zu photographieren. Während diese und verwandte Untersuchungen das optische Spektrum nur etwa um eine „Oktave" in das Infrarot hinein verlängerten, begann um das Jahr 1880 das weitere Eindringen in dieses Gebiet in großem Stil mit dem Erfolg, daß sich das heute bekannte infrarote Spektrum vom roten Ende des sichtbaren Spektrums ($\lambda = 0{,}8\ \mu$) bis etwa $\lambda = 350\ \mu = 0{,}35$ mm erstreckt. Das Hauptverdienst, die ersten genauen quantitativen Versuche im Infrarot mit modernen Mitteln angestellt zu haben, gebührt dem genialen S. P. Langley.

Im folgenden werden nachstehende Bezeichnungen benutzt:

λ = Wellenlänge
ν = Schwingungszahl,
n = Brechungsindex,
ε = Dielektrizitätskonstante,
ϱ = Reflexionsvermögen = reflektierte :auffallende Energie,

R = Prozentisches Reflexionsvermögen
= 100 ϱ,
e = Emissionsvermögen, bezogen auf den schwarzen Körper,
E = Prozentisches Emissionsvermögen
= 100 e,
$\varkappa$ = Extinktionskoeffizient.

2. Apparate. a) Die Apparate zur Messung der Intensität infraroter Strahlung sind an anderer Stelle (vgl. den Artikel „Strahlungsmessung") ausführlich beschrieben. Es kommen heute ausschließlich in Betracht die Thermosäule, das Mikroradiometer, das Bolometer und das Radiometer.

b) Zur Wellenlängemessung werden die analogen Methoden der Optik in entsprechend abgeänderter Form verwandt.

1. Das Spektrometer hat an Stelle der Linsen meist Hohlspiegel, An Stelle des beobachtenden Auges oder der photographischen Platte tritt einer der unter a) genannten Apparate. Die Spektrometer werden meist mit Wadswortheinrichtung zur Erhaltung der Minimalablenkung versehen. Als Prismensubstanz kann dienen: Glas bis 2 μ, Quarz bis 2,3 μ, Flußspat bis 9 μ, Steinsalz bis 13 μ, dicke Sylvinprismen bis 18 μ, spitze Sylvinprismen bis 22 μ.

Zur Bestimmung der Dispersion benutzt man Linien bekannter Wellenlänge. Diese kann man erzeugen mit Hilfe von Substanzen mit scharfen selektiven Eigenschaften. F. Paschen und H. M. Randall haben eine Reihe scharfer Emissionslinien verschiedener Substanzen bis 9 μ festgelegt. Oder man erzeugt Linien bekannter Wellenlänge mittels eines Gitters (s. unten). Schließlich kann man durch geeignete Interferenzmethoden (Talbotsche Streifen oder Quarzplatten zwischen gekreuzten Nikols) dunkle Linien im Spektrum erzeugen, deren Lage im Infrarot sich aus ihrer direkt beobachtbaren Lage im sichtbaren Spektrum berechnen läßt.

Spezielle Konstruktionen von Spektrometern für Infrarot sind u. a. von S. P. Langley, K. Ångström, F. Paschen und P. Lebedew veröffentlicht. Solche Spektrometer können auch mit automatischer Registriervorrichtung versehen werden.

2. Als Beugungsgitter können entweder Reflexionsgitter auf Metall oder Gitter aus sehr feinen Metalldrähten dienen. Die Lage der verschiedenen Wellenlängen im Gitterspektrum ist aus den geometrischen Verhältnissen in gleicher Weise zu berechnen wie im sichtbaren Spektrum (vgl. den Artikel „Beugung des Lichtes").

3. Das Quarzinterferometer nach H. Rubens (Fig. 1) ist besonders geeignet zur Wellenlängenmessung im langwelligen Infrarot, wo das Spektrometer versagt, also etwa von 20 μ ab. Es besteht im wesentlichen aus einer von zwei ebenen Quarzplatten (G und G') begrenzten „Luftplatte", deren

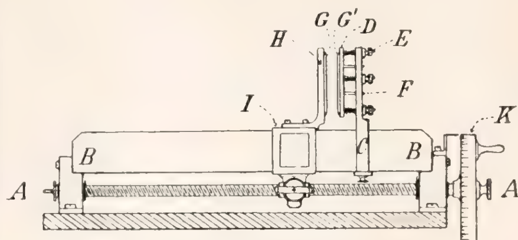


Fig. 1.

Dicke in meßbarer Weise verändert werden kann, indem die eine der beiden Quarzplatten an einem festen Träger (C), die andere an dem Schlitten (I) einer Teilmaschine befestigt ist. Bringt man die Luftplatte in den Weg der zu untersuchenden Strahlung und vergrößert die Dicke derselben allmählich, von Null beginnend, so zeigt die Intensität der hindurchgehenden Strahlung periodische Schwankungen. Aus einer Kurve, die die Ausschläge des Meßinstrumentes als Funktion der Dicke der Luftplatte darstellt, kann man aus der Lage der Maxima und Minima die mittlere Wellenlänge der Strahlung berechnen. Auch die Intensitätsverteilung der Strahlung kann man mit gewisser Annäherung feststellen.

F. Paschen hat sich um die Ausbildung der Meßmethoden im Infrarot ein sehr großes Verdienst erworben. Es ist hauptsächlich ihm zu verdanken, wenn die Erforschung infraroter Spektren heute mit fast der gleichen Genauigkeit möglich ist, wie die der Spektren im sichtbaren Gebiet.

3. Dispersion. Das optische Verhalten der Körper hängt allgemein ab von den Eigenschwingungen der in ihnen enthaltenen elektrisch geladenen Teilchen. Dieses sind einerseits die an die Atome quasielastisch gebundenen Elektronen, deren Eigenschwingungen im sichtbaren Spektrum oder im Ultraviolett liegen, andererseits die geladenen Atome oder Atomgruppen (Ionen) der Körper, die gegen oder umeinander schwingen können, und deren Eigenschwingungen im Infrarot liegen.

Infrarote Atomfrequenzen jenseits von 1 μ sind bei chemischen Verbindungen immer vorhanden. Bei den Elementen fehlen sie häufig oder machen sich optisch nicht bemerkbar.

In bezug auf die Dispersion zeigt sich dies darin, daß der Brechungsexponent vieler Elemente auch im Infrarot durch die

einfache Cauchysche Formel: $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$ dargestellt werden kann, die auf einer einzigen Eigenschwingung im Ultraviolett beruht. Dagegen ist für chemische Verbindungen stets die Dispersionsformel von Ketteler-Helmholtz anzuwenden:

$$n^2 = a^2 + \Sigma \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad . \ . \ . \ . \ 1)$$

a, M_i und λ_i sind Konstanten, λ_i sind die Wellenlängen der einzelnen ultravioletten und infraroten Eigenschwingungen. Die diesbezügliche Theorie verdanken wir wesentlich P. Drude.

Näheres über die Theorie der Dispersion, insbesondere über anomale Dispersion vgl. den Artikel „Lichtdispersion". Ebendort findet sich auch eine Tabelle der Brechungsexponenten von Quarz, Steinsalz und Flußspat bis 61,1 μ.

Die Konstanten der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel für eine Reihe der wichtigsten Substanzen sind in neuerer Zeit u. a. von H. Rubens und A. Trowbridge, F. Paschen und F. F. Martens bestimmt worden.

Aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt für Nichtleiter die sogenannte Maxwellsche Beziehung.

$$n^2 = \varepsilon \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (2)$$

ε ist im allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge. Sie wird gleich der elektrostatisch gemessenen Dielektrizitätskonstanten ε_∞ für Wellenlängen, die sehr groß sind gegen die der langsamsten Eigenschwingung der betreffenden Substanz. Die Beziehung muß also mit wachsender Wellenlänge immer besser erfüllt sein.

Für gasförmige Elemente hat L. Boltzmann die Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung bereits im sichtbaren Spektrum nachgewiesen. Sie gilt also a fortiori im Infrarot.

Flüssigkeiten dagegen können noch im Gebiet kurzer elektrischer Wellen Eigenschwingungen besitzen. Dies gilt vor allem für Wasser, bei dem die Größenordnung des Brechungsexponenten im Infrarot 1,5 beträgt, während $\sqrt{\varepsilon_\infty} = 9$ ist. Eis hingegen, dessen optisches Verhalten im Infrarot nach G. Bode dem des Wassers ganz analog ist, besitzt diese sehr langwelligen Eigenfrequenzen nicht.

In Tabelle I sind die nach Messungen von H. Rubens und R. Wood aus der Messung des Reflexionsvermögens (s. unten) berechneten Werte von n und ferner $\sqrt{\varepsilon_\infty}$ für einige Substanzen zusammengestellt. Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie verschieden gut die Erfüllung der Maxwellschen Beziehung für die verschiedenen Substanzen ist.

Tabelle I.

	n (λ = 82 μ)	n (λ = 108 μ)	$\sqrt{\varepsilon_\infty}$
Kalkspat . .	—	5,37	2,91
Marmor . . .	—	4,92	2,48
Flußspat. . .	2,60	2,63	2,61
Steinsalz. . .	3,07	2,64	2,51
Sylvin . . .	4,00	2,57	2,22
Glas	—	2,50	2,58
Wasser . . .	1,90	2,03	9,00
Alkohol . . .	—	1,29	5,00
Rizinusöl . .	—	1,52	2,19

Die magnetische Rotationsdispersion im Infrarot hat U. Meyer untersucht und gefunden, daß die Größe der durch ein Magnetfeld hervorgerufenen Drehung der Polarisationsebene mit wachsender Wellenlänge abnimmt. Dies beweist die Richtigkeit der Anschauung, daß die infraroten Frequenzen von magnetisch schwer beeinflußbaren trägen Atomionen herrühren.

Die anomale Dispersion des Quarzes im Infrarot haben schon H. Rubens und E. Aschkinaß dazu benutzt, um mittels spitzwinkliger Quarzprismen langwellige Wärmestrahlung von kurzwelliger zu trennen. Im kurzwelligen Infrarot ist für Quarz n = 1,55 — 1,43. Für langsame Schwingungen dagegen, wo die Maxwellsche Beziehung erfüllt ist, ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstanten der Wert n = 2,14.

Später haben H. Rubens und R. Wood die Isolierung der langwelligen Strahlung von der kurzwelligen durch Quarzlinsen bewirkt (Fig. 2), indem sie eine Quarzlinse L_1 so anordneten, daß durch sie das langwellige Infrarot konvergent, das kurzwellige aber wegen des kleinen n divergent war. In den Brennpunkt der langwelligen Strahlung brachten sie ein Diaphragma E, welches die divergente kurzwellige Strahlung abblendete. Zur Abblendung der kurzwelligen Zentralstrahlen diente ein kreisförmiges Pappscheibchen a_1 auf der Linse L_1. Zur Beseitigung diffuser Strahlung wurde durch eine zweite Linse L_2 derselbe Vorgang wiederholt. M ist ein Mikroradiometer. Die durch diese Methode isolierten Strahlen haben wegen der notwendigen Dicken der Quarzlinsen und der starken selektiven Absorption im Quarz im mittleren Infrarot ihre kurzwellige Grenze etwa bei 70 μ, während die obere Grenze wesentlich durch die spektrale Energieverteilung der Strahlungsquelle gegeben ist.

4. Reflexion. Das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Einfall ist mit dem Brechungsindex und dem Extinktionskoeffizienten

(s. unten) durch die Beziehung verknüpft (vgl. den Artikel „Lichtdispersion"):

$$\varrho = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Besonderes Interesse beansprucht der Fall, daß ϱ sich dem Werte 1 nähert. Man spricht hier häufig von „metallischer" Reflexion von Nichtleitern, doch ist dies nur eine äußerliche Analogie, da der physikalische Vorgang bei der wirklichen und bei der scheinbaren metallischen Reflexion ein völlig verschiedener ist.

Man sieht, daß sich ϱ um so mehr dem Wert 1 nähert, je größer n und $\varkappa$ sind, d. h. in dem Gebiete der Eigenfrequenzen. Doch fällt die Stelle selektiver Reflexion nicht mit der Eigenfrequenz völlig zusammen, sondern sie liegt je nach dem Ueberwiegen von $\varkappa$ oder n auf der langwelligen oder kurzwelligen Seite derselben. Man kann also diese Stellen selektiver Reflexion aus den Eigenfrequenzen sehr angenähert vorhersagen, wenn man diese z. B. aus der Dispersionsformel kennt.

Den experimentellen Beweis der von ihnen vorhergesagten Gebiete selektiver Reflexion haben H. Rubens und E. F. Nichols mittels der „Reststrahlenmethode" geliefert (Fig. 3). Sie ließen die Strahlung z. B. eines Auerbrenners A drei- bis fünfmal an ebenen Flächen P der zu untersuchenden Substanzen reflektieren. Auf diese Weise wurden die selektiv reflektierten Wellenlängen praktisch vollkommen von den schlecht reflektierten Wellenlängen getrennt.

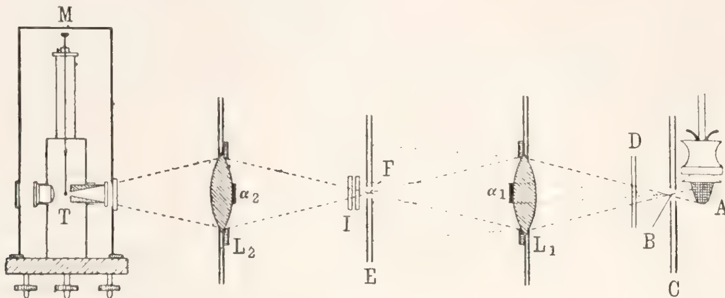


Fig. 2.

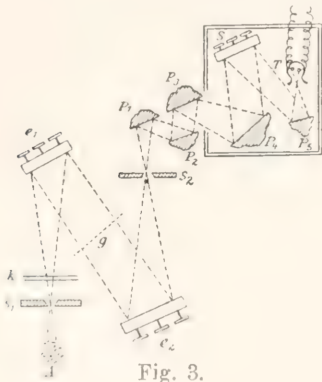


Fig. 3.

In der Tabelle II sind die Wellenlängen der so gefundenen Reststrahlen mit den aus den Dispersionsformeln berechneten nach Messungen von H. Rubens und E. F. Nichols zusammengestellt.

Tabelle II.

	λ beob.	λ ber.
Steinsalz	52,8	56,1
Sylvin	64,6	67,2
Flußspat	24—34	35,5
Quarz	8,5—9,0	8,8
Quarz	20,75	20,8

Tabelle III enthält die wichtigsten bisher bekannten langwelligen Reststrahlen nach Messungen von H. Rubens und seinen Mitarbeitern.

Tabelle III.

Kalkspat, ordentl.	6,65 μ
„ außerordentl.	11,40 „
Gips	8,68 „
Quarz	8,5, 9,0, 20,75 „
Flußspat	24—34 „
Steinsalz	52,8 „
Sylvin	64,6 „
Chlorsilber.	81,5 „
Bromkalium	82,3 „
Bleichlorid	91,0 „
Jodkalium.	96,7 „
Kalkspat	98,7 „
Kalomel.	98,8 „
Bromsilber	112,7 „

Für die Reststrahlen von Gips fand J. Koch $\lambda = 8{,}6786\ \mu$, H. M. Randall nach zwei verschiedenen Methoden $\lambda = 8{,}6770$

und $\lambda = 8{,}6793\ \mu$. Wegen dieser guten Reproduzierbarkeit schlägt letzterer sie als Wellenlängennormale vor.

Da das Reflexionsvermögen zu beiden Seiten des Maximums, besonders aber auf der Seite der langen Wellen nicht unmittelbar auf kleinere Werte sinkt, so erstreckt sich die nach der Reststrahlenmethode isolierte Strahlung stets über ein Wellenlängenbereich von gewisser Breite. Die angegebenen Zahlen gelten für das Intensitätsmaximum. Es ist dabei zu bemerken, daß die Lage des Maximums und die Energieverteilung von einer großen Zahl von Faktoren beeinflußt wird, so von der Zahl der Reflexionen, der Energieverteilung der Strahlenquelle, der selektiven Absorption der im Strahlengang befindlichen Medien, dem Absorptionsvermögen des Meßinstruments u. a. m.

Sehr bemerkenswert ist ferner der Verlauf des Reflexionsvermögens der Metalle im Infrarot. Aus der elektromagnetischen Theorie des Lichtes ergeben sich die Beziehungen

$$n^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2\tau^2} + \varepsilon^2\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

$$\varkappa^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2\tau^2} - \varepsilon^2\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Hier bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante, σ das Leitvermögen, τ die Schwingungszeit der betrachteten Schwingung. Wenn ε klein ist gegen $2\sigma\tau$, so ist

$$n = \varkappa = \sqrt{\sigma\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Die Bedingung, daß ε klein sei gegen $2\sigma\tau$, wird um so mehr erfüllt sein, je größer die Leitfähigkeit ist, also bei Metallen, und je längere Wellen man benutzt.

Gleichung (3) und (6) ergeben

$$\varrho = \frac{2\sigma\tau + 1 - 2\sqrt{\sigma\tau}}{2\sigma\tau + 1 + 2\sqrt{\sigma\tau}} = 1 - \frac{4\sqrt{\sigma\tau}}{2\sigma\tau + 2\sqrt{\sigma\tau} + 1}$$

Vernachlässigt man, was nach den oben gemachten Voraussetzungen erlaubt ist, 1 gegen $2\sigma\tau$, so ergibt sich

$$\varrho = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma\tau} + 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Hieraus folgt durch Reihenentwicklung

$$1 - \varrho = \frac{2}{\sqrt{\sigma\tau}} - \frac{2}{\sigma\tau} + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Führt man nun statt der Schwingungszeit τ die Wellenlänge λ, statt des Leitvermögens σ den Widerstand w eines Drahtes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt in Ohm ein und drückt ferner Reflexion und Emission prozentisch aus, so ergibt eine einfache Umrechnung:

$$E = 100 - R = 36{,}5\sqrt{\frac{w}{\lambda}} - 6{,}67\,\frac{w}{\lambda} + \,.\,.\, 8)$$

Wenn $\frac{w}{\lambda}$ sehr klein gegen $\sqrt{30}$ wird, so genügt das erste Glied der Formel 8). Im kurzwelligen Infrarot ist jedoch das zweite Glied hinzuzunehmen.

Nach Gleichung 8) kann man also das Emissions- und Reflexionsvermögen von Metallen im Infrarot für jede Wellenlänge aus dem elektrischen Widerstand berechnen. Diese Frage ist von H. Rubens und E. Hagen in einer Reihe von Arbeiten eingehend untersucht worden, indem sie das Emissionsvermögen von Metallen bei verschiedenen Temperaturen maßen. Die Aenderung des Emissionsvermögens mit der Temperatur läßt sich aus der Formel 8) berechnen, wenn man den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes kennt. Andererseits kann man diesen Temperaturkoeffizienten aus gemessenen Werten des Emissionsvermögens berechnen.

Das wesentliche Resultat der Arbeiten von H. Rubens und E. Hagen ist nun, daß von etwa 5 μ aufwärts die optisch bestimmten Temperaturkoeffizienten mit den elektrisch bestimmten identisch werden. Der Absolutwert der Emissionsvermögen fällt bei 8,85 μ allgemein um den gleichen Bruchteil (etwa 20%) kleiner aus, als sich aus der Formel 8) ergibt, dagegen ist bei 26 μ auch diese Uebereinstimmung ausgezeichnet, wie sich aus der Tabelle IV ergibt.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die Eigenschwingungen der Atome das optische Verhalten im Gebiete der langen Wellen nicht mehr wesentlich beeinflussen.

Aus den Formeln (6) und (7) folgt

$$n = \varkappa = \frac{2}{1 - \varrho} - 1 = \frac{200}{100 - R} - 1$$

Man kann also Brechungsexponent und Extinktionskoeffizient der Metalle aus ihrem Emissionsvermögen oder ihrem Reflexionsvermögen berechnen.

Für die Reststrahlen von Bromkalium haben H. Rubens und H. Hollnagel die in Tabelle V angegebenen Reflexionsvermögen gefunden.

Dichroitische Reflexion ist von verschiedenen Beobachtern gefunden worden. Nyswander fand, daß bei einigen Substanzen verschiedene Reflexionsmaxima verschiedenen Polarisationsrichtungen angehören. Bei kristallinischem Quarz und bei Turmalin beobachtete O. Reinkober Dichroismus der Reflexion zwischen 1 μ und 15 μ.

W. W. Coblentz hat die Reflexionsspektra einer großen Reihe von chemischen Verbindungen untersucht. Bei einigen derselben verschiebt wachsendes Atomgewicht der einen Komponente der Verbindung das Maximum der Reflexion nach längeren

Tabelle IV.

Reststrahlen von Flußspat, $\lambda = 26\,\mu$. Emissionsvermögen E′ beobachtet, E berechnet, $\gamma = \frac{E}{E'}$

	100⁰			200⁰			300⁰			400⁰			500⁰			γ
	E′	E	γ	E′	E	γ	E′	E	γ	E′	E	γ	E′	E	γ	Mittel
Silber . .	1,05	1,03	0,98	1,18	1,18	1,00	1,35	1,32	0,98	1,46	1,44	0,98	—	—	—	0,99
Platin . .	2,64	2,66	1,01	3,00	3,00	1,00	3,48	3,32	0,95	3,82	3,57	0,93	4,16	3,82	0,92	0,96
Nickel . .	2,52	2,66	1,05	2,89	3,17	1,10	3,47	3,70	1,07	4,10	4,19	1,02	4,40	4,40	1,00	1,05
Messing . .	2,00	1,96	0,98	2,20	2,09	0,95	2,23	2,22	0,96	—	—	—	—	—	—	0,96
Platinsilber	4,13	4,02	0,97	4,27	4,07	0,96	4,40	4,13	0,94	4,45	4,18	0,94	4,50	4,23	0,94	0,95
Konstantan	4,65	5,09	1,10	4,68	5,08	1,09	4,73	5,08	1,08	4,70	5,07	1,08	—	—	—	1,09
Nickelstahl	6,45	6,74	1,04	6,89	7,03	1,02	7,17	7,27	1,01	—	—	—	—	—	—	1,02
Mittelwerte von γ für konstante Temperatur			1,02			1,02			1,00			(1,00)				

Tabelle V.

Reststrahlen von Bromkalium.

Substanz	Reflexionsvermögen
Bromkalium	82,6 %
Jodkalium	29,6 ,,
Sylvin	36,0 ,,
Steinsalz	25,8 ,,
Fluorit	19,7 ,,
Glas	14,0 ,,
Wasser (t = 19⁰)	9,6 ,,

Wellen. A. H. Pfundt, hat gefunden, daß das Reflexionsvermögen von Selen im Infrarot von der Wellenlänge unabhängig ist. Das gleiche fand O. Reinkober für den Diamant zwischen 1 μ und 18 μ. Bei diesen beiden Substanzen gilt also auch im Infrarot die Cauchysche Formel.

5. **Emission.** Die Emission infraroter Strahlung bei höheren Temperaturen ist ganz analog der Emission im sichtbaren Spektrum. Die Körper emittieren teils kontinuierliche Spektra, teils mehr oder minder scharf begrenzte Banden oder Linien, häufig beides kombiniert.

W. W. Coblentz hat die Emissionsspektren vieler Substanzen im Infrarot unter verschiedenen Bedingungen, nämlich im Lichtbogen zwischen Metall- oder Kohleelektroden und im Vakuumrohr untersucht.

Bei Oxyden fand er, daß etwaige Emissionslinien im Lichtbogen zwischen Metallelektroden durch ein starkes kontinuierliches Spektrum völlig überdeckt werden. Bei den Chloriden der Alkalimetalle haben schon H. und E. Becquerel scharfe Emissionslinien unterhalb 2 μ gefunden. Das einzige gasförmige Element mit starken infraroten Emissionslinien ist der Stickstoff. Die Maxima liegen bei 0,75, 0,90 und 1,06 μ.

Im Lichtbogen emittieren die meisten Metalldämpfe einige scharfe Linien etwa bei 1 μ. Dasselbe gilt für die meisten Gase im Vakuumrohr, während im Funkenspektrum bisher keine infrarote Emission beobachtet worden ist.

Wirkliche Präzisionsmessungen an infraroten Emissionslinien hat F. Paschen angestellt. Es gelang ihm dies durch eine außerordentlich verfeinerte Durchbildung der experimentellen Hilfsmittel, insbesondere durch Erzielung einer großen Lichtstärke bei starker Dispersion. Mit steigender Dispersion heben sich scharfe Emissionslinien immer schärfer von dem fast stets vorhandenen kontinuierlichen Grunde ab. Paschens Arbeiten hatten zum Ziel, erstens Wellenlängennormalen im Infrarot festzulegen, zweitens die bekannten Seriengesetze auf das Infrarot auszudehnen, drittens eine Spektralanalyse im Infrarot vorzubereiten. Letzteres ist von großer Bedeutung, da die gegenüber dem sichtbaren Gebiet geringe Zahl von Emissionslinien im Infrarot die Identifizierung wesentlich erleichtern muß.

Die wesentlichsten Resultate dieser Untersuchungen sind: die Auffindung und genaue Messung der Grundlinien bekannter Serien, sowie der ersten Glieder der Bergmann-Serie vieler Elemente, die Auffindung von neuen Serien bei einer Reihe von Metallen und die experimentelle Begründung des „Kombinationsprinzips" von W. Ritz durch Auffindung und genaue Messung von Kombinationslinien.

Als Beispiel für die erzielte Genauigkeit sei folgende Tabelle VI gegeben, die die durch $v = 3d^1 - 3p_i$ charakterisierten Kombinationslinien einiger Elemente gibt. v bedeutet die Wellenzahl pro cm.

Im Spektrum des Bunsenbrenners finden sich Emissionsbanden der Kohlensäure bei 2,75 und 4,4 μ. Diese letztere scheint mit der Temperatur zu wandern. Sie liegt

bei 20° (Absorption)	bei 4,28 μ
in der Hefnerlampe	„ 4,36 „
in der Bunsenflamme	„ 4,40 „
im Kohlebogen	„ 4,52 „
im Vakuumrohre	bei 4,70—4,75 „

Tabelle VI.

	komb.	λ beob. μ	v ber. cm^{-1}	v beob. cm^{-1}
Cs . . .	3d —3p_1	1,36052	7348,1	7347,8
„ . . .	3d′—3p_2	1,37612	7264,8	7264,85
Rb . . .	3d —3p_1	2,25330	4436,7	4436,75
„ . . .	3d′—3p_2	2,29367	3459,1	4358,65
K . . .	3d —3p_1	3,1395	3184,4	3184,5
„ . . .	3d′—3p_2	3,15968	3164,4	3164,0
Na . . .	3d —3p_1	9,085	1101,3	1100,5
„ . . .	3d′—3p_2	9,048	1104,4	1104,9

Sehr bemerkenswert ist die von H. Rubens und O. v. Baeyer entdeckte äußerst langwellige Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe. Die Strahlung gehört zwei sehr inhomogenen Spektralbereichen an, die ineinander übergehen. Das kurzwellige Maximum liegt bei 218 μ, das langwellige bei 343 μ. Es ist dies die langwelligste bisher bekannte infrarote Strahlung. Vermutlich liegt hier eine Lumineszenzstrahlung und keine Temperaturstrahlung vor, da sie von nicht ionisiertem Quecksilberdampf nicht absorbiert wird.

Zu den genauesten Untersuchungen auf dem Gebiete des Infrarot gehören die klassischen Arbeiten von S. P. Langley über das infrarote Spektrum der Sonne. Langleys Messungen reichen bis 5,3 μ. Es findet das infrarote Spektrum ebenso wie es das sichtbare ist, durchzogen von sehr vielen feinen Absorptionslinien (s. unten), die zum größten Teil von der Erdatmosphäre herrühren.

Ueber die infrarote Emission des schwarzen Körpers vgl. den Artikel „Strahlung". Von den verschiedenen früher aufgestellten Strahlungsgesetzen für die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers kommt heute nur noch das Gesetz von M. Planck in Frage.

6. Absorption. Im allgemeinen zeigen alle nichtleitenden Substanzen eine mit steigender Wellenlänge wachsende Durchlässigkeit für infrarote Strahlung, entsprechend der Tatsache, daß die meisten Substanzen keine wesentlichen Resonanzgebiete im äußersten Infrarot mehr besitzen. Im kurzwelligen Infrarot hingegen haben die meisten Körper mehr oder weniger ausgedehnte Absorptionsgebiete, die durch das Kirchhoffsche Gesetz (vgl. den Artikel „Strahlung") mit den Emissionsgebieten verknüpft sind.

Als Maß für die Absorption einer bestimmten Wellenlänge in einer Substanz dient der Extinktionskoeffizient $\varkappa$, gemäß einem Absorptionsgesetz

$$J = J_0 . e^{-4\pi\varkappa\frac{x}{\lambda}}$$

wo J die Intensität der Strahlung, λ die Wellenlänge und x den in der Substanz zurückgelegten Weg bedeutet. Doch benutzt man häufig auch den Absorptionskoeffizienten a entsprechend der Gleichung

$$J = J_0 . e^{-ax}$$

Es ist also

$$a = 4\pi\frac{\varkappa}{\lambda}.$$

Gelegentlich wird auch die Durchlässigkeit D = durchgelassene: auffallende Energie angegeben. D ist dann abhängig von der Dicke des Körpers.

Während gasförmige Elemente nie eine Absorption jenseits von 1 μ haben, ist dies bei allen untersuchten gasförmigen Verbindungen der Fall. K. Ångström, H. Rubens und H. von Wartenberg u. a. haben die Absorption einer größeren Zahl solcher Verbindungen im Infrarot gemessen.

W. W. Coblentz untersuchte die Absorptionsspektra von 131 organischen Verbindungen zwischen 1 μ und 18 μ und fand verschiedene Gesetzmäßigkeiten. Isomere, deren Absorptionsspektra sich im sichtbaren Gebiet nicht unterscheiden, haben im Infrarot verschiedene Absorptionsgebiete. Dies entspricht der Anschauung, daß das sichtbare Spektrum von Elektronenschwingungen im Atom, das infrarote Spektrum von Schwingungen der Atome gegeneinander herrührt. In diesem Falle muß also die Lagerung der Atome von wesentlich größerem Einfluß sein als in jenem.

Abney und Festing fanden, daß chemisch verwandte Verbindungen, die im Sichtbaren ganz verschiedene Absorptionsspektra haben, im Infrarot ähnlich werden.

Tabelle VII gibt die charakteristischen Absorptionsbanden zwischen 1 μ und 15 μ für verschiedene Gruppen organischer Verbindungen nach W. W. Coblentz.

Tabelle VII.

	μ		
Benzinderivate	3,25	6,25	6,75
Aliphatische Verbindungen	3,43	6,86	13,6-13,8
Fettsäuren	3,45	5,86	
Verbindungen, die N oder HN enthalt.. .	2,95	6,1-6,2	
Alkohole	2,95	3,43	
Senföle	4,78	—	—

L. Puccianti fand bei allen Verbindungen, bei denen ein C- und ein H-Atom direkt aneinander gebunden sind, eine Bande bei 1,71 μ.

W. W. Coblentz macht darauf aufmerksam, daß Häufungsstellen der Absorptionsbanden organischer Substanzen bei 0,83 bis 0,86 μ, 1,71 μ, 3,43 μ, 6,86 μ und 13,7 μ liegen. Ob darauf Wert zu legen ist, daß diese Zahlen sehr nahezu eine harmonische Reihe bilden, will Coblentz noch nicht entscheiden.

Das infrarote Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre ist von S. P. Langley in seinen klassischen Arbeiten außerordentlich eingehend untersucht worden.

Die Absorption des Wassers haben E. Aschkinaß, F. Paschen und H. Rubens und E. Ladenburg gemessen. Letztere fanden Absorptionsstreifen bei 3,6, 4,75, 6,08, 7,0, 9,5, und 15,0 μ. W. W. Coblentz fand, daß ein wasserhaltiger Opal die Absorptionslinien des Wassers noch zeigt, wenn der Wassergehalt desselben nur einer Schicht flüssigen Wassers von 0,00003 mm Dicke entspricht. Kristallwasser zeigt das Absorptionsspektrum des Wassers, Konstitutionswasser aber nicht.

Der Wasserdampf besitzt sehr zahlreiche, dicht beieinander liegende infrarote Absorptionsbanden. Das kurzwellige infrarote Absorptionsspektrum hat F. Paschen sehr genau untersucht. H. Rubens und E. Aschkinaß fanden Banden bei 11,6, 12,4, 13,4, 14,3, 15,7, und 17,5 μ. Neuerdings hat H. Rubens beobachtet, daß besonders starke Absorptionsbanden auch bei 50, 66 und 79 μ wahrscheinlich auch bei 58 und 103 μ vorhanden sind. Relativ durchlässig ist der Wasserdampf bei 47, 54, 62, 75, 91 und 115 μ. Ferner wird Strahlung von etwa 220 μ viel weniger absorbiert als die von 343 μ, so daß also auch in diesem äußerst langwelligen Gebiet noch Eigenfrequenzen des Wasserdampfes vorhanden sein müssen. Diese Resultate lassen sich auf Grund der Theorie der Doppelstreifen von Bjerrum sehr befriedigend deuten.

Quarz zeigt nach Untersuchungen verschiedener Autoren im Infrarot deutlich dichroitische Absorption.

Für die Absorption infraroter Strahlung in festen und flüssigen Substanzen gilt das Beersche Gesetz, demzufolge die Absorption nur abhängt von der Zahl der von der Strahlung getroffenen Moleküle. Für Gase jedoch gilt dieses nicht. Nach Versuchen von K. Ångström, E. von Bahr und G. Hertz ist die Absorption der Kohlensäure nicht nur abhängig von dem Produkt aus Partialdruck und Schichtdicke, sondern auch von dem Gesamtdruck und der Temperatur.

In der Tabelle VIII ist die prozentische Durchlässigkeit verschiedener Substanzen im langwelligsten Infrarot nach Versuchen von H. Rubens und O. von Baeyer zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Substanz	d mm	D_1 %	D_2 %
Quarz ⊥	41,7	25,4	58,9
Amorpher Quarz	2,00	24,2	60,6
Fluorit	0,59	19,4	42,2
Steinsalz	1,29	5,7	22,5
Sylvin	2,10	3,6	16,7
Diamant	1,26	64,5	—
Selen	0,52	12,9	—
Glimmer	0,055	38,8	55,0
Glas	0,18	9,0	25,9
Paraffin	3,03	72,3	85,5
Hartgummi	0,40	51,5	65,3
Bernstein	1,28	16,4	34,8
Nußbaumholz	1,80	2,9	—
Schwarzes Papier	0,11	52,4	79,0
Pappe (schwarz. Karton)	0,38	11,7	36,7
Zelluloid	0,26	27,6	34,5
Wasser {	0.019	55,5	62,7
	0,038	33,0	39,8

D_1 bedeutet die Durchlässigkeit für die durch Quarzlinien isolierte Strahlung des Auerbrenners (etwa 100 μ), D_2 die Durchlässigkeit für die durch 0,38 mm starken Karton filtrierte Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe (etwa 300 μ). d ist die Dicke der untersuchten Substanz.

7. Infrarote und Hertzsche Wellen. Durch die Versuche, die in jüngster Zeit mit sehr langen infraroten Wellen angestellt worden sind, ist die Zahl der experimentellen Beweise für die Richtigkeit der elektromagnetischen Lichttheorie wesentlich vermehrt worden. Wenn es auch bisher nicht geglückt ist, den Zwischenraum zwischen den längsten infraroten Wellen ($\lambda = 343\ \mu$, H. Rubens und O. von Baeyer) und den kürzesten elektrischen Wellen ($\lambda = 2$ mm $= 2000\ \mu$, O. von Baeyer) völlig zu überbrücken, so zeigt sich doch, daß das Verhalten der längsten Wärmewellen sich mit steigender Wellenlänge dem der elektrischen Wellen immer mehr nähert oder ihm sogar völlig gleich wird.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß die von der elektromagnetischen Lichttheorie für sehr lange Wellen geforderte Beziehung $n^2 = \varepsilon_\infty$ mit steigender infraroter Wellenlänge für eine immer größere Zahl von Körpern erfüllt ist. Die Abweichungen von der Maxwellschen Beziehung im Gebiete kürzerer Wellen finden durch die moderne elektromagnetische Dispersionstheorie, ins-

besondere durch die Arbeiten von P. Drude, ihre Erklärung. Die alte Maxwellsche Theorie folgt aus der modernen Theorie als Grenzfall für Wellenlängen, die groß sind gegenüber denen der Eigenfrequenzen der Körper. Wo die Maxwellsche Beziehung auch im äußersten Infrarot noch nicht erfüllt ist, zeigen auch kurze elektrische Wellen oft noch ähnliche Anomalien. Dies hat zuerst P. Drude bei einer Reihe von Substanzen nachgewiesen, z. B. beim Wasser.

Am schönsten aber zeigt sich die Wesensgleichheit der elektrischen und der infraroten Wellen in dem Verhalten langwelliger polarisierter infraroter Strahlen beim Durchgang durch Metallgitter. Schon E. Fizeau wies nach, daß sichtbares Licht nach dem Durchgang durch einen Spalt einen verschiedenen Polarisationszustand zeigt, je nachdem die Spaltbreite klein ist gegen die benutzte Wellenlänge oder nicht. Im ersten Falle wird nur diejenige Komponente des Lichtes durchgelassen, deren elektrischer Vektor senkrecht zur Spaltrichtung ist. Wenn aber die Spaltbreite von der Größenordnung der Wellenlänge ist, so kehrt sich die Polarisation um, indem nunmehr der elektrische Vektor des durchgelassenen Lichtes parallel der Spaltrichtung ist. Analoge Versuche mit langwelliger infraroter Strahlung haben nun H. du Bois und H. Rubens ausgeführt, und zwar benutzten sie statt des Spaltes feine Gitter aus Metalldrähten, so daß sich ihre Versuche auf der anderen Seite unmittelbar an die Versuche von H. Hertz über die Polarisation elektrischer Wellen durch Drahtgitter anschließen. Die Hertzschen Versuche ergaben bekanntlich immer eine Polarisation derart, daß der elektrische Vektor des durchgelassenen Lichtes senkrecht zur Drahtrichtung stand, wie es ja auch die Maxwellsche Theorie fordert.

Die Versuche von du Bois und Rubens haben nun ergeben, daß bei Drahtgittern von 50 bis 25 μ Drahtdicke und einer Gitterkonstante von 100 bis 50 μ und weniger bei 2 bis 3 μ Wellenlänge eine Umkehr der Polarisationsrichtung eintritt so, daß bei kleineren Wellenlängen der elektrische Vektor parallel der Drahtrichtung ist, bei größeren dagegen genau wie bei den Hertzschen Versuchen senkrecht zur Drahtrichtung. Während z. B. für Gitter, deren Konstante 50 μ beträgt, im kurzwelligeren Infrarot die Polarisation im Hertzschen Sinne nur partiell ist, wird sie mit steigender Wellenlänge immer ausgeprägter und ist bei 100 μ so gut wie vollkommen. Es ist hier und vor allem bei der langwelligen Strahlung der Quarz-Quecksilberlampen nicht nur die durchgehende Strahlung fast vollständig im Hertzschen Sinne polarisiert, sondern auch das reflektierte Licht im entgegengesetzten Sinne, genau wie bei den Hertzschen Versuchen.

Zur Deutung ihrer Versuche nehmen du Bois und Rubens an, daß im kurzwelligen Gebiet die molekulare Struktur der Drähte für die Polarisationsrichtung wesentlich sei, während mit wachsender Wellenlänge die makroskopische Struktur des Gitters in den Vordergrund tritt, wobei zugleich der Einfluß des Materials verschwindet.

Zur Erzeugung polarisierter Strahlung benutzten du Bois und Rubens entweder ein zweites Drahtgitter gleicher Art oder sie polarisierten natürliche Strahlung durch Reflexion an Quarz- oder Selenspiegeln.

Sie zeigten ferner, daß ein Auerstrumpf, der nur aus vertikalen Fäden besteht, partiell polarisierte infrarote Strahlung aussendet, indem die Fadenrichtung eine Vorzugsrichtung des elektrischen Vektors ist.

Einen der elektrischen Resonanz völlig analogen Versuch mit infraroter Strahlung stellten H. Rubens und E. F. Nichols an. Sie teilten die Versilberung einer Glasplatte durch feine Schnitte in längliche Rechtecke und zeigten, daß das Reflexionsvermögen einer solchen Platte am größten ist, wenn die Länge dieser Rechtecke ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge ($\lambda = 26\ \mu$) ist, wie es auch bei elektrischer Resonanz der Fall sein muß.

8. Zusammenhang zwischen infraroten Frequenzen und anderen physikalischen Größen. Durch die Arbeiten von E. Madelung, F. A. Lindemann, F. Haber, A. Einstein u. a. sind die infraroten Frequenzen einerseits mit den ultravioletten Eigenfrequenzen in Zusammenhang gebracht worden, andererseits haben diese Autoren gezeigt, wie man diese Frequenzen aus anderen physikalischen Daten berechnen kann. Der Grundgedanke, auf dem diese Arbeiten fußen, ist die bereits erwähnte Anschauung, daß die infraroten Frequenzen der Körper auf Schwingungen der Atome gegeneinander und umeinander beruhen, während die ultravioletten Eigenfrequenzen von Schwingungen der Elektronen in den einzelnen Atomen herrühren.

So lassen sich nach F. A. Lindemann die infraroten Frequenzen berechnen aus dem Abstand der Atommittelpunkte, den Atomgewichten und der elektrischen Ladung der Atome. Zur Berechnung der Atomabstände kann z. B. die Verbindungswärme dienen. Die Ladung ergibt sich aus der Wertigkeit und dem elektrischen Elementarquantum. Lindemann berechnet so die mittlere Rotationswellenlänge für HCl zu 172 μ. H. Rubens und H. v. Wartenberg haben experimentell gefunden, daß eine besonders starke Absorption dieses Gases zwischen 100 und 300 μ stattfindet. Für die Schwingungen der

beiden Atome gegeneinander berechnet Lindemann bei HCl $\lambda = 2{,}3\ \mu$. Gefunden ist $\lambda = 3{,}55\ \mu$.

Lindemann berechnet auf Grund der Versuche von H. Rubens und O. von Baeyer für Quecksilberdampf zwei Rotationsfrequenzen, die eine für den Fall, daß sich zwei einfach und entgegengesetzt geladene Hg-Ionen umkreisen, das andere für den Fall, daß das eine Ion doppelt, das andere einfach geladen ist. Die beiden so berechneten Wellenlängen sind $\lambda = 296\ \mu$ und $\lambda = 209\ \mu$, eine Uebereinstimmung mit dem Experiment, die in Anbetracht der gemachten einfachen Annahmen als befriedigend zu bezeichnen ist.

Nach Lindemann kann man die aus dem selektiven lichtelektrischen Effekt (vgl. den Artikel „Lichtelektrische Erscheinungen") bekannte ultraviolette Eigenfrequenz berechnen, indem man einfach die Keplerschen Gesetze auf die Bewegung der Elektronen um das Atom anwendet. Die ultraviolette Schwingungszahl ν_v ergibt sich dann zu

$$\nu_v = \frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{n}{m r^3}} \quad \ldots\ldots\ldots \; 9)$$

Hier bedeutet e die Ladung, m die Masse des Elektrons, n die Wertigkeit des Atoms und r den Abstand des Elektrons vom Zentrum des Atoms.

Andererseits hat F. Haber die auch schon in der Dispersionstheorie von P. Drude andeutungsweise enthaltene Beziehung aufgestellt

$$\nu_r = \nu_v \cdot \sqrt{\frac{m}{M}} \quad \ldots\ldots\ldots \; 10)$$

ν_r bedeutet die infrarote Eigenfrequenz, M die Masse des Atoms. Durch Kombination der Gleichungen (9) und (10) ergibt sich die infrarote Frequenz zu

$$\nu_r = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n}{M . r^3}}$$

Nimmt man mit Lindemann tetraedrische Lagerung der Atome an, so ergibt sich aus dem Atomgewicht A, der Dichte d und der Zahl N der Moleküle im Mol

$$r = \frac{1}{2}\sqrt[6]{2}\,\sqrt[3]{\frac{A}{N . d}}$$

Berücksichtigt man noch, daß $M = \frac{A}{N}$ und setzt man für Ne (das elektrochemische Aequivalent) seinen Zahlenwert in absolutem Maße ein, so folgt

$$\nu_r = 1{,}1 \times 10^{14}\sqrt{\frac{n . d}{A}} \quad \ldots \; (11)$$

Die Uebereinstimmung der so berechneten infraroten Eigenfrequenzen mit den aus anderen physikalischen Daten berechneten ist recht gut, wenn geeignete Annahmen über die Wertigkeit gemacht werden.

F. A. Lindemann hat ferner auf einem ganz anderen Wege die Schmelztemperatur T_s, das Atomgewicht M und das Atomvolumen v mit der infraroten Eigenfrequenz in Beziehung gesetzt und gelangt so zu der Formel

$$\nu_r = 2{,}12 \times 10^{12}\sqrt{\frac{T_s}{M . v^{2/3}}} \quad \ldots \; (12)$$

Schließlich hat A. Einstein eine Beziehung hergestellt zwischen der Kompressibilität K, der Dichte d und dem Atomgewicht M und der infraroten Frequenz.

$$\nu_r = 2{,}8 \times 10^7 \times M^{-1/3} d^{-1/6} K^{-1/2} \; . \; (13)$$

Alle diese Formeln führen zu sowohl unter sich als auch mit der sonstigen Erfahrung befriedigend übereinstimmenden Werten der infraroten Frequenz.

Der erste, der die elastischen Daten mit den infraroten Frequenzen in Zusammenhang brachte, war E. Madelung. Durch Konstruktion eines allen physikalischen Erfordernissen genügenden Atommodells hat er folgende Beziehung zwischen der infraroten Frequenz ν_r regulärer zweiatomiger Kristalle, den Molekulargewichten der chemischen Komponenten (M_1 und M_2), der Dichte des Kristalls (d) und der Kompressibilität (K) abgeleitet.

$$\nu_r = 1{,}709 \times 10^7 \sqrt[3]{\frac{(M_1 + M_2)^2}{d\sqrt{M_1 M_2}}}\,\sqrt{\frac{C}{K}} \; . \; (14)$$

C ist ein Zahlenfaktor, der aus den Reststrahlen von Steinsalz zu 2,24 berechnet wird. Mittels dieser Formel berechnet Madelung die Wellenlängen einer Reihe von Reststrahlen und findet recht gute Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Schließlich haben A. Einstein, W. Nernst und F. A. Lindemann, M. Born und Th. v. Kármán und zuletzt P. Debye die infraroten Frequenzen unter Benutzung des Planckschen Strahlungsgesetzes und der Quantenhypothese mit der Theorie der spezifischen Wärmen in Beziehung gesetzt. Sie waren so imstande, insbesondere Debye, den von Nernst und seinen Mitarbeitern gemessenen Verlauf der spezifischen Wärme vieler fester Körper bei tiefen Temperaturen sehr befriedigend wiederzugeben.

Literatur. *Die Literatur bis Ende 1904 ist sehr vollständig zitiert in Winkelmanns Handbuch der Physik Bd. 3 unter „Wärmestrahlung". — Neuere Veröffentlichung finden sich hauptsächlich in den*

Annalen der Physik, den Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft, den Berichten der Kgl. Preuß. Akad. der Wissensch. zu Berlin, dem Astrophysical Journal und der Physical Review. — Zusammenfassende Berichte über infrarote Absorptions-, Emissions- und Reflektionsspektra von ***W. W. Coblentz*** *sind enthalten in den Jahrbüchern der Radioaktivität und Elektronik von 1906 an. Ebendort (1911) ein Bericht von* ***F. Paschen*** *über Seriengesetze.*

W. H. Westphal.

Infusoria.

I. Einleitung. II. Ciliata. 1. Morphologie und Physiologie: a) Allgemeines. b) Ektoplasma, Pellicula, Ciliengebilde, Myoneme. c) Organellen der Nahrungsaufnahme, der Verdauung und Defäkation (Endoplasma). d) Exkretions- und Atmungsorganellen. e) Schutz- und Stützorganellen. f) Kerne. 2. Fortpflanzung und Entwickelung. a) Teilung (Regeneration). b) Konjugation. 3. Reizerscheinungen. III. Suctoria. 1. Morphologie und Physiologie: a) Allgemeines. b) Ektoplasma, Pellicula und Tentakeln (Nahrungsaufnahme). c) Kontraktile Vakuole. d) Stiel und Hüllbildungen. e) Kerne. 2. Fortpflanzung und Entwickelung: a) Teilung und Knospung. b) Gestalt der Schwärmer. c) Konjugation. IV. Systematik der Infusorien. V. Biologie und geographische Verbreitung der Infusorien.

I. Einleitung.

Die Infusorien (Aufgußtierchen) sind die am höchsten entwickelte Klasse unter den Protozoen, sowohl in morphologischer als auch in physiologischer Beziehung. Die Differenzierung ihres Plasmakörpers erreicht eine so hohe Komplikation, daß, obgleich sie schon 1676 von Leeuwenhoek entdeckt, und seitdem stets mit besonderem Interesse studiert wurden, ihre Einzelligkeit erst Anfang der 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts richtig erkannt wurde. Ehrenberg, der große Infusorienforscher, hielt sie 1838 für hochentwickelte Tiere, mit wohl ausgebildetem Magendarmapparat und sonstigen Organen; dem widersprach Dujardin, welcher die Organisation der Infusorien schon in vielen Punkten richtig beurteilte, und kurz nachher erkannte Siebold auch die Kernnatur des Makronukleus der Infusorien, aber diese Anschauungen gewannen nicht viele Anhänger, und immer wieder tauchten Verteidiger der Ehrenbergschen Anschauungen (wenn auch in modifizierter Form) auf, bis endlich durch die Erkenntnis von Bütschli, daß der Mikronukleus der Infusorien ein echter Zellkern sei, die Frage der Einzelligkeit endgültig gelöst war. Die Organe der Infusorien — sowie aller Protozoen — sind also nur Teile einer Zelle und können denen der mehrzelligen Tiere — — Metazoa — nicht homologisiert werden. Man hat sie daher als Organula oder Organellen unterschieden.

Nach der Art ihrer Entstehung lassen sich die Organellen der Protozoen (und speziell der Infusorien) in solche sondern, welche aus dem Protoplasma entstanden sind (plasmatische Organellen) und in solche, welche stets nur dadurch entstehen können, daß schon vorhandene gleicher Art sich vermehren, wie z. B. die Kerne (autonome Organellen). Die plasmatischen Organellen sind untereinander dadurch verschieden, daß die einen wenig modifiziertes Plasma darstellen und an den Lebensvorgängen der Zelle tätigen Anteil nehmen (euplasmatische Organellen), während die anderen Abscheidungs- oder Umbildungsprodukte des Plasmas sind, welche mehr passiv als Abwehr- und Schutzorgane an dem Leben der Zelle teilnehmen (alloplasmatische Organellen).

Die systematische Einteilung der Infusorien beruht vor allem auf der Art ihrer Bewegungsorganellen. Alle Infusorien besitzen — wenigstens in gewissen Entwicklungsstadien — eine größere Anzahl gleichsinnig schwingender, konstanter Plasmafortsätze — Cilien —, welche bei der ersten Unterklasse — den Ciliaten — im freilebenden Zustande stets vorhanden sind, während sie bei der zweiten Unterklasse — den Suctorien — nur zur Zeit der Fortpflanzung ausgebildet werden. Diese beweglichen Entwickelungsstadien der Suctorien (Schwärmer) weisen im Verein mit anderen Uebereinstimmungen darauf hin, daß die Suctorien aus ciliatenartigen Organismen hervorgegangen und ihnen nahe verwandt sind.

Allen Infusorien ist ferner gemeinsam, daß ihre Oberfläche ein festes Plasmahäutchen (Pellicula) bildet, welches bewirkt, daß sie eine bestimmte, wenn auch zum Teil vorübergehend veränderliche, von der Kugelform meist abweichende Gestalt besitzen. Schließlich ist die Ausbildung des Kernapparates, von dem später die Rede sein soll, eine für die ganze Klasse charakteristische. Immerhin sind die morphologischen Verhältnisse der beiden Untergruppen so verschieden, daß es geeignet erscheint, eine jede gesondert zu betrachten.

II. Ciliata (Wimperinfusorien).

1. Morphologie und Physiologie. 1a) Allgemeines. Die ursprünglichsten Formen unter den Ciliaten haben monaxone, ungefähr eiförmige Gestalt (Enchelys, Prorodon, s. Fig. 1), doch tritt sehr bald Neigung zu bilateraler Symmetrie, ja zur

Asymmetrie auf. Die erstere kann bedingt werden: durch ventrale Verlagerung des ursprünglich terminalen Mundes und zum Teil gleichzeitige Abflachung des drehrunden Körpers an dieser nun als Bauchseite bezeichneten Fläche. Als weitere Komplikationen treten Rüssel- und Schwanzbildungen auf und ferner schon bei gewissen Holotrichen (s. Systematik, S. 454) eine Beschränkung der Wimpern auf die zum Teil recht schmale Bauchseite.

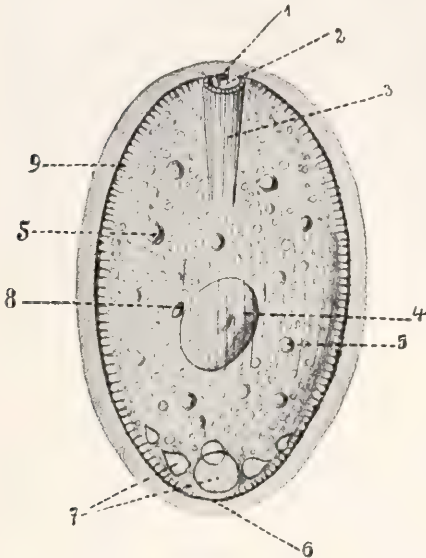


Fig. 1. Prorodon teres. 1 Cytostom, 2 Cytopharynx, 3 Reusenapparat, 4 Makronucleus, 5 Nahrungskörper, 6 Cytoproct (Zellafter), 7 pulsierende Vakuole mit Bildungsvakuolen, 8 Mikronucleus, 9 Pelliluca und Alveolarsaum. Aus Lang (Lühe). Nach Schewiakoff 1889.

Bei den Heterotrichen und auch bei vielen Peritrichen beschränkt sich die Asymmetrie auf die adorale Spirale und die damit im Zusammenhang stehende Lage des Mundes und einiger weiterer Organe, während die Körperform gewöhnlich drehrund bleibt. Den weitgehendsten Fall von Asymmetrie zeigen die Hypotrichen, bei denen Abflachung und asymmetrische Ausbildung der Körperform mit völliger Asymmetrie der Bewimperung Hand in Hand geht.

1b) Ektoplasma, Pellicula, Ciliengebilde, Myoneme. Wie schon oben erwähnt, kommt den Ciliaten eine plasmatische Membran, die Pellicula, zu. Sie ist eine Differenzierung der äußersten Plasmazone — des Ektoplasmas — und meist nur als dünnes Häutchen entwickelt, doch kann sie in einzelnen Fällen auch komplizierter ausgebildet sein, indem sie entweder nur an einigen Stellen verdickt ist und dann ringartige Bildungen entstehen, wie an der Haftscheibe der Urceolarien, oder den Wärzchenbildungen der Vorticella monilata. Ja es können sich sogar panzerähnliche Bildungen komplizierter Art bilden, wie bei Coleps (Fig. 2) und Tiarina, deren chemische Beschaffenheit und Verhalten bei der Teilung (worauf später näher eingegangen werden soll) erweisen, daß sie nur modifizierte Pellicula, also echte euplasmatische Organellen darstellen. Im allgemeinen steht die Oberflächenbeschaffenheit der Pellicula im engsten Zusammenhang mit der Anordnung der aus ihr hervorragenden Plasmafortsätze — der Cilien.

Die Oberfläche der Holotrichen (s. Systematik) erscheint gestreift und zwar bei den einfachsten monaxonen Formen meridional (Fig. 1), bei höher entwickelten wird der Verlauf der Streifen, besonders in der Umgebung des Mundes, aber auch sonst auf der Körperoberfläche modifiziert. Vor allem tritt schraubige Anordnung auf, jedoch auch andere Abweichung von der Norm durch Verlagerung des Mundes und Komplikation der Körperform. Diese Streifen entsprechen einem Furchensystem, in dem die Cilien in der für die verschiedenen Gattungen

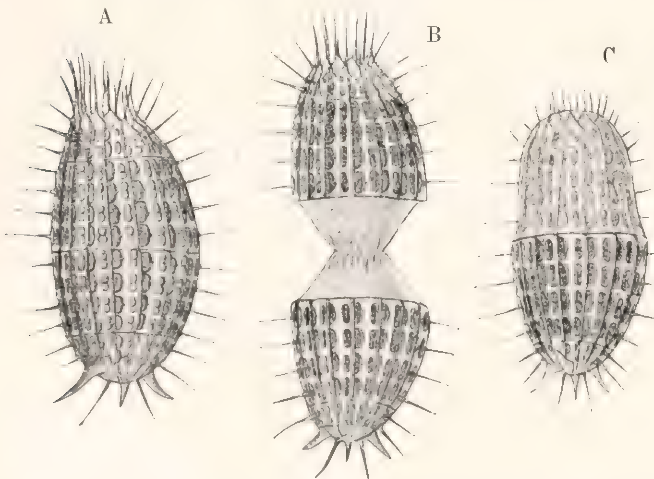


Fig. 2. Coleps hirtus. A ruhendes Tier, B Teilung, C hinterer Teilsprößling, die vordere Hälfte der pellicularen Hülle differenziert sich neu. Nach Doflein 1911.

und Arten charakteristischen Weise entspringen. — Bei Paramaecium caudatum, einem der häufigsten und daher auch am genauesten untersuchten Ciliaten, entspringen die Cilien jedoch in der Mitte kleiner, vertiefter Feldchen, welche durch in Sechseckform angeordnete leistenartige Erhöhungen voneinander getrennt sind (Fig. 3);

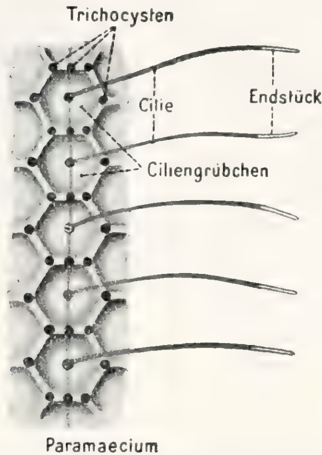


Fig. 3. Anordnung der Cilien und Trichocysten von Paramaecium aurelia. Ein Stück der Haut von der Fläche gesehen. Nach Bütschli 1910.

die Anordnung der vertieften Feldchen ist schraubig, so daß das Gesamtbild der Cilienanordnung auch hier schraubig ist. Andere holotriche Formen zeigen im Prinzip ähnliches; im ganzen ist die Mannigfaltigkeit eine so große, daß es unmöglich erscheint, hier näher darauf einzugehen. Die Cilien setzen sich in die unter der Pellicula liegende Plasmaschicht — das Ektoplasma — fort, in welchem sie mit verdickter Basis (Basalkorn) befestigt sind; die einzelnen Basalkörner der Cilien sind häufig in der Längsrichtung (des Infusorienkörpers) durch eine Fibrille verbunden (Fig. 3); außerdem soll sich, wenigstens bei einigen Formen, noch eine Fibrille ins Körperinnere fortsetzen. Der über die Körperoberfläche hervorragende Teil der Cilie besteht nach neueren Untersuchungen aus einer plasmatischen Hülle und einem elastischen Achsenfaden, welch letzterer in das Ektoplasma hineinreicht. Die Ansichten darüber, ob das scharf abgesetzte distale Endstück der Cilie dem Achsenfaden oder dem Plasmasaum entspricht, sind noch geteilt, doch scheinen Vergleiche mit den Geißeln der Flagellaten und theoretische Erwägungen die Richtigkeit der ersteren Ansicht zu ergeben. — Neben solch einfachen Cilien kommen auch stärkere, starre Cilien oder Borsten weit verbreitet und in mannigfacher Anordnung und physiologischer Bedeutung, z. B. als sogenannte Tastborsten vor, und ferner verschiedene von Cilien abzuleitende Organellen, welche teils der Nahrungsaufnahme, teils der Bewegung dienen. Einem Bündel von Cilien entsprechen wahrscheinlich die Cirren; sie kommen in reichster Entfaltung auf der Bauchseite der Hypotrichen vor, deren Bewegungsorgane sie bilden (s. Fig. 29). Mehr flach lamellenartig ausgebildet sind die Membranellen und undulierenden Membranen, welche wohl aus verwachsenen Cilienreihen entstanden sind, und deren Herkunft, sowohl aus ihrer streifigen Struktur, welche den Achsenfäden der einzelnen Cilien entspricht, als auch aus den ins Körperinnere sich erstreckenden Basalfädchen zu erschließen ist; welch letztere bei den Membranellen durch eine Basallamelle verbunden sind. Die Membranellen finden sich stets spiralig oder kreisförmig angeordnet, besonders im Umkreis des Mundes der Hetero- und Hypotrichen. Es ist für sie charakteristisch, daß sie stets aus zwei Cilienreihen entstehen. Die Gestalt der einzelnen Membranellen ist sehr verschieden, teils fächerförmig (Spirostomum), haifischzahnförmig (Stylonychia histrio), in Form einer dreieckigen Platte bei Stentor (Fig. 4) usw.

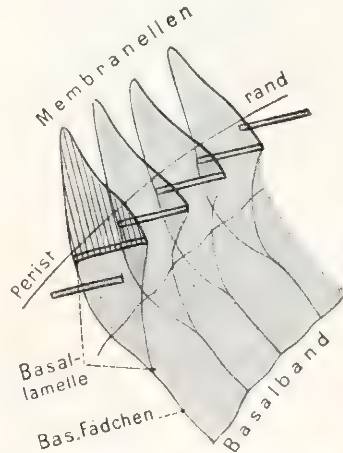


Fig. 4. Schematische Darstellung der Membranellen von Stentor. Nach Bütschli 1910.

Die undulierenden Membranen beteiligen sich gleichfalls, häufig neben den Membranellen, an der Bildung der adoralen Zone; bei einigen Peritrichen stellen sie, wie neuerdings festgestellt wurde, die einzige Bewimperung des Peristoms und Vestibulums dar und sind hier in Zweizahl vorhanden. Sie sind, wie schon ihr Name sagt, membranartig ausgebreitete Wimperapparate; meist

sind sie lang bandförmige Gebilde. Aus der Zahl der Basalkörperchenreihen kann man ersehen, daß sich drei, fünf, ja sogar zehn Cilienreihen an ihrer Bildung beteiligen können. — Außer im Umkreis des Mundes finden sich den Membranellen ähnliche Wimpergebilde in dem sogenannten hinteren Wimperkranz der Vorticelliden (der zur Zeit des Umherschwärmens gebildet wird) und den beiden Wimpergürteln von Didinium, welche in neuester Zeit unter dem Namen Membranulae von ihnen unterschieden werden, da sie stets nur aus einer schräg zur Körperachse gestellten Reihe von je drei Cilien bestehen.

Weitere aus dem Ektoplasma hervorgehende, der Gestaltsveränderung des Körpers dienende Organellen sind die sogenannten Myoneme, welche bei den stark kontraktilen Peritrichen, einigen Heterotrichen (Stentor, Spirostomum) und auch Holo- und Hypotrichen gelegentlich entwickelt sind. Ein besonders hochentwickeltes Muskelsystem findet sich bei Campanella umbellaria, wo fünf Myonemsysteme aufgefunden wurden; über die Art der Anordnung bei den Peritrichen orientiert die beigefügte Figur 5 am

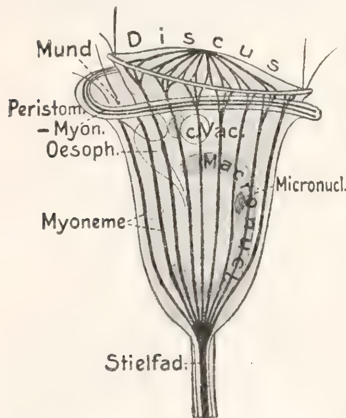


Fig. 5. Myoneme von Vorticella. Aus Hartmann 1912. Nach Bütschli 1910.

besten. Die mächtigste Entwickelung der einzelnen Elemente zeigt Stentor und hier ist auch ihre feinere Struktur am besten zu studieren. Ferner sind derartige kontraktile Elemente mehr lokalisiert in den Stielmuskeln der Vorticelliden.

Ob alle diese Elemente wirklich als kontraktil und nicht vielmehr zum Teil als elastische anzusehen sind, ist durch die Untersuchungen von Koltzoff in Frage gestellt.

Wie oben erwähnt, entstammen diese Organellen dem Ektoplasma, doch sind sie zuweilen sekundär in das nicht allen Ciliaten zukommende Kortikalplasma verlagert, welches zwischen Ekto- und Endoplasma liegt.

Das Plasma der Infusorien zeigt eine sehr deutlich ausgebildete wabige Struktur, von der bei Schilderung des Endoplasmas noch des näheren die Rede sein soll. Die äußerste Wabenlage des Ektoplasmas ist meist in Form eines Alveolarsaumes ausgebildet (s. Fig. 1, 9), welcher dadurch zustande kommt, daß die Waben sich senkrecht zur Oberfläche anordnen. Die Struktur des Kortikalplasmas ist, soweit es überhaupt nachweisbar, sehr feinwabig, so daß sie zum Teil homogen erscheint; an den Strömungserscheinungen des Endoplasmas nimmt es nicht teil und ist ferner dadurch charakterisiert, daß die Trichocysten in ihm entstehen, von denen später, im Zusammenhang mit anderen alloplasmatischen Organellen näher die Rede sein soll.

1c) Organellen der Nahrungsaufnahme usw. An euplasmatischen Organellen, welche im Ektoplasma entstehen, sind vor allem noch die Organellen der Nahrungsaufnahme zu schildern und im Anschluß daran der ganze Verlauf der Nahrung im Ciliatenkörper (Aufnahme, Verdauung und Defäkation). Nach der Art der Nahrungsaufnahme lassen sich die Ciliaten in drei Abteilungen trennen, 1. parasitische Formen, welche die Nahrung osmotisch an der ganzen Körperoberfläche aufnehmen, und daher keinen Mund (Cytostom) besitzen oder ihn durch Parasitismus verloren haben (Astomata [Cépede], Fig. 11a und Opalina), 2. die Ciliaten, welche ihren Mund nur im Augenblick der Nahrungsaufnahme öffnen, sonst geschlossen halten. Sie sind räuberische Formen und verschlingen ihre Nahrung, welche gewöhnlich aus relativ großen, meist lebenden Organismen besteht (Fig. 1). Bei den niedrigst entwickelten Ciliaten ist der Mund nur eine am vorderen Körperende gelegene, schlitzförmige oder runde Unterbrechung von Pellicula und Alveolarsaum, durch welche die Nahrung direkt in das Endoplasma geführt wird (Holophrya); zuweilen wird eine solche Mundöffnung etwas ventral verlagert (Enchelys); diese primitivsten Verhältnisse finden sich jedoch nur relativ selten, meist ist die Mundstelle bei dergleichen Formen noch dadurch ausgezeichnet, daß in ihrem Umkreise regellos verteilte Stäbchengebilde — die Trichiten — vorkommen, welche zum Lähmen der Beute dienen. Schlundbildungen kommen dadurch zustande, daß sich von der Mundöffnung ein kurzer, trichterförmiger Spalt ins Innere fortsetzt, der von einer besonders differenzierten, vermutlich ektodermalen Plasmaschicht um-

geben ist. Häufig beteiligen sich noch stäbchenartige Gebilde, sogenannte Reusenstäbchen, an seiner Bildung, welche stützende Funktion haben; sie verlaufen entweder gerade (Fig. 1, 3) oder spiralig, sind unverbunden oder durch einen bis mehrere Ringe miteinander vereint (Nassula aurea, Fig. 6); wahrscheinlich sind sie aus den oben erwähnten Trichiten hervorgegangen. Alle bisher erwähnten Formen faßt man als Gymnostomata zusammen und stellt ihnen alle übrigen Ciliaten als Trichostomata gegenüber, welche ihre Nahrung herbeistrudeln, und deren Mund und Schlund stets offen ist und von Cilien oder aus ihnen hervorgegangenen Gebilden ausgekleidet wird. Im einfachsten Fall — bei den aspirotrichen Holotrichen — ist das Mundfeld (Peristom) nur von kräftigeren Cilien (der adoralen Zone) umgeben (Fig. 10) und im Schlund finden sich eine bis mehrere undulierende Membranen. Bei den Spirigera (welche die Heterotrichen, Hypotrichen und Peritrichen zusammenfassen) sind die zum Mund führenden Wimpergebilde (mit Ausnahme der meisten Peritrichen) in einer linksgewundenen (läotropen) Spirale am Rande und auf der Fläche des Peristomfeldes angeordnet. Bei den meisten Formen besteht die adorale Zone aus Membranellenreihen, ferner treten noch undulierende Membranen hinzu, sowie weitere Cilienreihen, wodurch die Verhältnisse, namentlich bei den Hypotrichen, recht komplizierte werden (Fig. 29). Von dem Mund (Cytostom) aus gelangt die Nahrung in den Schlund (Cytopharynx), bleibt dieser sehr kurz, so spricht man von einer Mundhöhle oder Grube; bei den schlingenden Formen wird die Nahrung von dem Schlundplasma hereingesaugt; bei den strudelnden Formen ist der Schlund stets mit Wimpergebilden ausgekleidet. Die Verhältnisse der Vorticellen werden dadurch kompliziert, daß sich hier vor Mund und Schlund eine Einsenkung des Peristomfeldes (Vestibulum Fig. 7, 13) bildet, so daß der Mund und der Eintritt in den Schlund (Fig. 7, 6) ins Körperinnere verlegt wird.

Fig. 6. Reusenapparat von Nassula aurea. Nach Schewiakoff 1889.

Am inneren Ende des Schlundes angelangt, tritt die Nahrung in das Endoplasma ein, und wird von einer Flüssigkeitsvakuole umgeben, die im Endoplasma umher und zum After (Cytoproct) geführt wird, durch welchen die unverdaulichen Bestandteile nach außen gelangen; gewöhnlich ist er nur zur

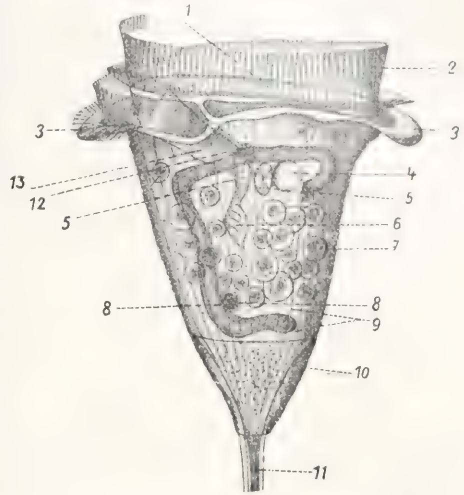


Fig. 7. Carchesium polypinum L. 1 Mundfeld, 2 adorale Spirale, 3 Peristomrand, 4 kontraktile Vakuole, 5 Reservoir, 6 Schlund, 7 Nahrungsvakuole, 8 Mikronucleus, 9 Myoneme, 10 Pellicula, 11 Stielmuskel, 12 After, 13 Vestibulum. Nach Lang, Protozoa 2. Aufl.

Zeit der Defäkation sichtbar. Bei den primitivsten Formen liegt der Cytoproct am aboralen Körperende, wird aber häufig ventral verlagert, z. B. durch Entwickelung

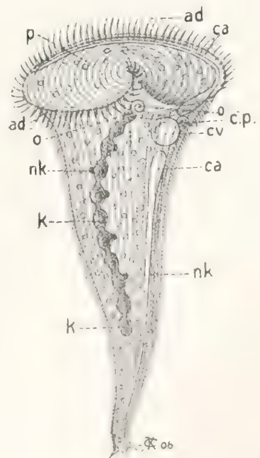


Fig. 8. Stentor coeruleus. ad adorale Spirale, ca zuführende Kanäle, c.p. Cytoproct, cv kontraktile Vakuole, k Makronukleus, nk Mikronukleus, o Cytostom, p Peristom. Aus Hertwig 1907. Nach Schuberg.

eines Schwanzes, oder er rückt bei festsitzenden und in Gehäusen lebenden Formen wie Stentor (Fig. 8 c.p.), Folliculina und

Tintinnoideen bis dicht hinter den Peristomsaum. Die kompliziertesten Verhältnisse zeigen auch hier die Vorticelliden, deren After in das Vestibulum mündet (Fig. 7, 12 u 13); eine undulierende Membran trennt die aufzunehmende Nahrung von den Exkrementen.

In engem Zusammenhange mit der Art der Nahrungsaufnahme ist natürlich auch die Beschaffenheit der Nahrung. Mit Ausnahme der mundlosen, parasitischen Formen, welche flüssige Nahrung durch Osmose aufnehmen, ist die Nahrung der Ciliaten eine feste und zwar bei den Strudlern: Bakterien, Diatomeen, kleine Algen oder Zerfallsprodukte höherer Organismen; während die Schlinger von Oscillarien, Ciliaten, Rhizopoden usw. leben, welche zum Teil größer sein können als sie selbet; so soll z. B. Didinium Paramäcien vom zehnfachen Volumen seines eigenen Körpers verschlingen können.

Ob eine Auswahl der Nahrung getroffen wird, darüber gehen die Ansichten noch ziemlich auseinander. Den Trichostomen wurde die Fähigkeit, ihre Nahrung zu wählen, früher ganz allgemein abgesprochen, neuere Versuche haben gezeigt, daß sie eine Auswahl treffen, und es sollen hierbei eine Art Geruchs- und Geschmacksvermögen (?), nach anderen Berührungsreize eine Rolle spielen. Paramäcien sollen gewissermaßen durch Erfahrung die ihnen nützlichen Stoffe von den unverdaulichen unterscheiden und nur die ersteren zu wählen lernen; doch muß die Erfahrung von jedem aus der Teilung hervorgegangenen Individuum wieder von neuem erworben werden. Bei den Gymnostomen wurde Auswahl der Nahrung wiederholt beobachtet; so lebt Trachelius ovum vorzugsweise von Epystilis, Amphileptus claparedii gleichfalls von Vorticelliden, Didinium, außer von Paramäcium auch von einigen anderen Infusorien, soll aber Euglena verweigern; in diesem letzteren Falle soll allerdings die Auswahl nur dadurch vorgetäuscht werden, daß gewisse Organismen an dem zur Ergreifung der Nahrung dienenden Organell festhaften, andere nicht.

Bei der Herbeistrudelung kleiner Nahrungskörper wird relativ viel Wasser mit in den Körper aufgenommen, und der Nahrungsballen liegt daher in einer Wasservakuole eingebettet; beim Verschlingen der Nahrung ist dies nicht der Fall und die Nahrungsvakuole ist daher klein; auf diesem Stadium, in dem die Nahrungskörper abgetötet werden, reagiert die Vakuolenflüssigkeit sauer, später, wenn die Eiweißverdauung beginnt, alkalisch. — Man glaubte in neuerer Zeit nachgewiesen zu haben, daß Infusorien imstande sind, Fette zu assimilieren, doch haben Nachuntersuchungen gezeigt, daß Oel im Infusorienkörper nicht verändert wird, weil er keine fettspaltenden Fermente enthält, und Oel daher nicht in eine Form überführen kann, in der es assimilierbar ist. Kohlehydrate und Eiweißstoffe werden verdaut, Chitin, Zellulose und andere Stoffe unverdaut wieder ausgeschieden. — Die Zahl der Nahrungsvakuolen ist um so größer, je mehr verdauliche Nahrung aufgenommen wird; sie ist unter gleichen Bedingungen bei allen Individuen einer Kultur ungefähr die gleiche.

Die Nahrungsvakuolen werden von dem flüssigen Endoplasma schneller oder langsamer herumgeführt; es stellt ein Gemenge zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten dar, welche nach Art eines Seifenschaums, aus nicht miteinander kommunizierenden Wabenräumen besteht. Die Wände der Waben werden von der einen, ihr Inhalt von der anderen Flüssigkeit gebildet; die Waben liegen im allgemeinen ungeordnet durcheinander. Die größere Zahl der Infusorien besitzen ein feinwabiges, gleichmäßig struiertes Endoplasma, zuweilen treten größere Flüssigkeitstropfen in ihm auf und es kommt im extremsten Falle so weit, daß das Endoplasma nur noch in der Mitte des Körpers, in der Umgebung des Kerns, eine kompakte Masse darstellt, von der aus netzartig anastomosierende Balken zum Ektoplasma ziehen, dem es mit dünner Schicht anliegt (Fig. 9); die großen Räume zwischen den Balken sind von Flüssigkeit erfüllt; durch die Strömung des Endoplasmas ändern die Flüssigkeitsvakuolen, sowie die Plasmabalken, ihre Gestalt, doch geschieht dies relativ langsam.

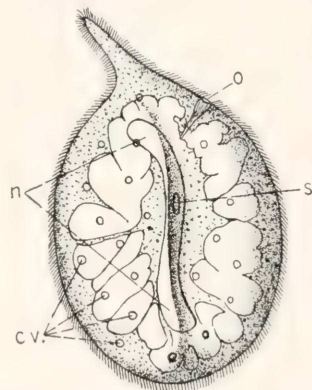


Fig. 9. Trachelius ovum. o Mund, cv kontraktile Vakuolen, n Kern, S Saugnapf.

1d) Exkretions- und Atmungsorganellen. Außer den bisher besprochenen Vakuolen kommen den Infusorien speziell den Süßwasserbewohnern noch eine weitere

Art von Vakuolen, die sogenannten kontraktilen oder pulsierenden Vakuolen zu. Sie haben im Kortikalplasma oder jedenfalls stets dicht unter dem Ektoplasma ihren Platz; an den Strömungen des Endoplasma, nehmen sie nicht teil, obgleich sie zur Zeit ihrer größten Ausdehnung in dasselbe hineinragen. Ebenso wie die Vakuolen des Endoplasmas sind sie keine konstanten Gebilde, sondern Flüssigkeitstropfen, welche verschwinden und sich wieder vollständig neu bilden; doch ist ihre Zahl und der Ort ihres Entstehens für jede Species konstant, und die die Flüssigkeit nach außen leitenden Organellen sind gleichfalls beständige Gebilde. Häufig sind es nur einfache Poren, welche Pellicula und Alveolarsaum durchsetzen, zuweilen sind sie zu einem Kanal ausgezogen, der sich bis ins Kortikalplasma erstreckt; durch die Lage der Vakuolen können noch weitere Komplikationen bedingt werden, von denen später die Rede sein soll.

Nach der Art ihres Entstehens kann man verschiedene Typen von pulsierenden Vakuolen unterscheiden. Die einfachste Art ist die sogenannte rosettenförmige, bei welcher im Umkreis der Vakuole eine größere oder kleinere Anzahl von Bildungsvakuolen entstehen, die miteinander verschmelzen und schließlich zu einer Hauptvakuole zusammenfließen, während die alte sich entleert (s. Fig. 1, 7). An Stelle dieser Bildungsvakuolen kommen bei anderen Formen zuführende Kanäle in verschiedener Zahl vor. Bei Spirostomum einer, bei Stentor zwei (s. Fig. 8 c a.), Paramäcium fünf bis zehn (Fig. 10 z K), Frontonia leucas zehn bis

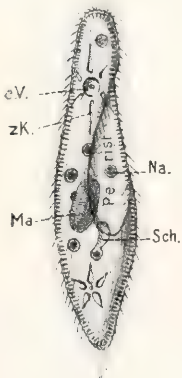


Fig. 10. Paramaecium aurelia. cv kontraktile Vakuole, zK zuführende Kanäle, Ma Makronucleus, mit Mikronucleus, Na Nahrungsvakuole, Sch Schlund. Nach Bütschli 1910.

zwölf, Ophryoglena flava bis 30. Die Vakuole hat gewöhnlich die Form eines Tropfens, bei einigen Opaliniden und Discophryiden (Fig. 11 c. K.) ist sie jedoch zu einem langen Kanal ausgezogen, welcher vermutlich aus einer Reihe hintereinanderliegender, runder Vakuolen entstanden zu denken ist; hierfür spricht die reihenförmige Anordnung der Ausführungsporen, sowie der Vergleich mit nahe verwandten Formen, z. B. Hoplitophrya, bei welcher sie kanalartig, zuweilen jedoch traubenförmig und

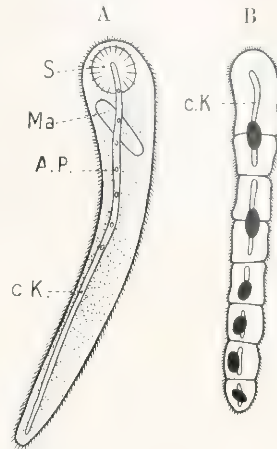


Fig. 11. Haptophrya gigantea. A im ruhenden Zustand, ck kontraktiler Kanal, A.P Ausführungsporus, Ma Makronucleus, S Saugnapf, B kettenförmige Teilung (Schema). Nach Cepède 1910.

sogar aus einzelnen distinkten runden Vakuolen zusammengesetzt erscheint. Im einfachsten Falle ist die Vakuole in Einzahl vorhanden und am aboralen Körperende gelegen (s. Fig. 1, 7). Eine Verlagerung tritt z. B. gleichzeitig mit der des Afters bei Stentor (s. Fig. 8 c. v.) und den Vorticelliden (s. Fig. 7, 4) ein, wo sie nahe an das Vorderende rückt; bei letzteren mündet sie nicht nach außen, sondern in das Vestibulum und zwar bei Epistylis plicatilis direkt, bei Vorticella und Verwandten durch ein sogenanntes Reservoir (Fig. 7, 5), welches als eine Ausbuchtung des Vestibulums anzusehen ist, und je nach der Gestalt des Tieres bald kurz blasenförmig, bald lang kanalartig ausgebildet erscheint. Bei manchen Arten, z. B. Campanella umbellaria sind an Stelle des Reservoirs zwei kurze Kanäle getreten, welche in das Vestibulum einmünden, und so die Vakuolenflüssigkeit nach außen befördern (Fig. 12, K K).

Zuweilen tritt außer der hinteren terminalen noch eine zweite Vakuole in der vorderen Hälfte des Körpers auf. Die beiden Vakuolen von Paramäcium liegen etwa am Hinterende des ersten und dritten Körperviertels (Fig. 10); von ihnen wird auch angegeben, daß sie keinen konstanten Ausführungsporus besitzen, und nur im Moment des Entleerens durch Reißen der Pellicula eine Oeffnung entstehe, doch ist dies kaum wahrscheinlich. Die Zahl der

Vakuolen steigt in einigen Familien bedeutend, so bei den Trachelinen, wo alle Uebergänge von einer (Lionotus anser)

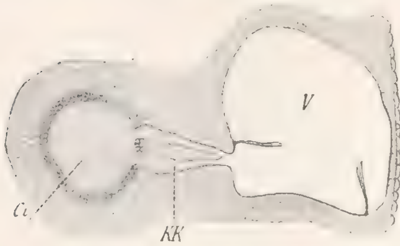


Fig. 12. Querschnitt von Campanella umbellata. Cv kontraktile Vakuole, KK Entleerungskanäle, V Vestibulum. Aus Doflein 1911. Nach O. Schroeder.

bis zu zahlreichen vorkommen, welche über den ganzen Körper zerstreut liegen (Trachelius ovum, Fig. 9).

Die Entleerung der Vakuolenflüssigkeit (Systole) wird dadurch herbeigeführt, daß die von Protoplasma umgebene Vakuole so stark anwächst, daß sie durch den Ausführungsgang mit dem äußeren Medium in direkte Berührung kommt und nun ein Ausgleich zwischen der sehr hohen Oberflächenspannung der kleinen Vakuole und der sehr geringen Oberflächenspannung des äußeren Wassers durch Abfluß der Vakuole eintritt; nachdem so durch Entleerung der Vakuole dieser Ausgleich erreicht ist, führt die Neubildung (Diastole) den früheren Zustand und somit eine rhythmische Entleerung herbei. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Pulsationsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist, und daß die van t'Hoffsche Regel, welche besagt, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 10° um das Doppelte oder Dreifache steigt, im allgemeinen auch hier gilt. Dicht bei der Temperatur, welche das Maximum der Pulsationsgeschwindigkeit bedingt (30 bis 35° C bei Paramäcium), liegt auch die Tötungstemperatur.

Wie wir sahen, befördern die kontraktilen Vakuolen periodisch Wasser nach außen und es tritt neues mit der Nahrung und auch sonst durch den Mund und vermutlich auch an anderen Stellen der Körperoberfläche aufgenommenes Wasser an seine Stelle. Dieses Wasser bringt Sauerstoff mit und befördert Kohlensäure nach außen, dient also der Atmung, und die Vakuolen, welche als Pumpwerk für dieses Wasser funktionieren, können wir also jedenfalls als der Atmung dienende Organellen ansprechen. Daneben können sie jedoch auch noch andere Produkte des Stoffwechsels nach außen befördern, und so als Exkretionsorganellen funktionieren. — Zu erwähnen ist noch, daß die kontraktile Vakuole der Opaliniden in sehr nahe Beziehung zum Kernapparat tritt, was um so bemerkenswerter ist, als auch Untersuchungen anderer Formen zu der Vermutung führten, daß der Hauptkern bei der Exkretion mitwirke.

Alloplasmatische Organellen. Alle bisher besprochenen Organellen gehörten zu den in der Einleitung als euplasmatisch bezeichneten; es erübrigt jetzt noch, die alloplasmatischen Organellen: 1. Trichocysten und verwandte Gebilde, 2. Schalen- und Gehäusegebilde, welche als Schutz- und Stützorgane dienen, näher zu betrachten.

1e) Schutz- und Stützorganellen. Trichocysten kommen nicht allen Ciliaten zu, doch sind sie in verschiedenen Gruppen ausgebildet, entweder wie bei den Holotrichen (Paramäcium, Frontonia) über den ganzen Körper verteilt und ihre Anordnung steht dann in engstem Zusammenhang mit der der Cilien (Fig. 3) oder sie sind mehr auf die hintere Körperhälfte konzentriert, wie bei der oligotrichen Gattung Strombidium, bei der sie eine für die einzelnen Arten charakteristische Anordnung zeigen. Am besten untersucht sind sie bei Paramäcium und Frontonia; sie liegen hier im Kortikalplasma senkrecht zur Oberfläche, und sind in nicht ausgeschnelltem Zustande länglich spindelförmige Gebilde, deren der Oberfläche zugewandtem Ende eine Spitze aufsitzt, welche durch den Alveolarsaum sich bis zur Pellicula erstreckt. Durch äußere auf die Pellicula wirkende Reize wird ein Ausschnellen der Trichocysten herbeigeführt, indem die Pellicula unter dem Einfluß des Reizes sich kontrahiert. Im engen Zusammenhang mit der Ausschnellung steht eine chemische Umwandlung ihrer Substanz, wobei sie in ein langes nadelartiges Gebilde mit verdicktem Kopf verwandelt werden (Fig. 13), welches in Wasser nicht löslich ist. — Sie dienen vermutlich als Verteidigungswerkzeuge ähnlich den schon bei den Mundbildungen (S. 438) erwähnten Trichiten und den Nesselkapseln der Cölenteraten, denen sie vielleicht auch verwandt sind. Echte Nesselkapseln besitzt Epistylis umbellaria;



Fig. 13. Ausgeschleuderte Trichocysten von Frontonia. Aus Doflein. Nach Schuberg.

sie sind immer zu 2 angeordnet und liegen der Pellicula parallel. Andere hierhergehörige Gebilde sind, außer den Trichiten, auch die von ihnen abzuleitenden oben (S. 439) erwähnten Reusenstäbchen, welche nur stützende Funktion haben, und sich auch morphologisch durch ihre plattgedrückte Form von den haarförmig feinen Trichiten unterscheiden.

Hüllen, Gehäuse und Cystenbildungen. Außer der Pellicula und den S. 436 erwähnten Pellikulargebilden, welche nur Modifikationen des Ektoplasmas sind, und daher zu den euplasmatischen Organellen gehören, finden sich bei einigen Ciliaten dauernd, bei anderen nur temporär durch Sekretion entstandene Hüllen und Gehäusebildungen verschiedener Art. Da, wo nicht mit Sicherheit festzustellen ist, ob Abscheidung oder Umbildung stattgefunden hat, ist das Verhalten bei der Teilung (s. diese S. 445) das beste Kriterium. — Sind die Schutzgebilde mit dem Plasmakörper fest verbunden und umgeben ihn vollständig, wie z. B. bei Nassula elegans und Trachelophyllum apiculosum (wo sie nur gelegentlich auftreten), so spricht man von Hüllen. Mit den Gehäusen ist der Ciliatenkörper nicht fest verwachsen, sondern nur durch einen Stiel oder das Hinterende des Körpers in Verbindung, so daß er sich darin hin- und herbewegen, sich aus ihm herausstrecken und in ihn zurückziehen kann. Von Gehäusebildungen sind vor allem die gallertigen zu nennen, welche insbesondere bei Heterotrichen s. str., Oligotrichen und Peritrichen in verschiedener Ausbildung vorkommen. Sie umgeben einzelne Tiere: Stentor roeselii, Stichotricha mülleri (hypotrich), welche jedoch nur zeitweise derartige Gehäuse ausscheiden oder ganze Kolonien, wie z. B. bei Ophrydium versatile, deren große kugelförmige Gallertkolonien aus verwachsenen Gallertröhren entstehen, welche die einzelnen Individuen bei der Teilung ausscheiden; die einzelnen Individuen bleiben durch dichotomisch verzweigte Stiele miteinander verbunden (Fig. 14). Sehr verschiedenartig geformt sind die Gallertgehäuse der Gattung Tintinnidium, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. In der großen Familie der Tintinnoideen sind ferner die sehr mannigfaltig entwickelten membranösen Gehäuse weit verbreitet, die sich nicht nur durch ihren Formenreichtum, sondern auch durch die Vielgestaltigkeit der äußeren Skulpturen auszeichnen (Fig. 15); häufig sind der Grundsubstanz dieser Gehäuse Fremdkörper verschiedenster Art eingelagert: Stacheln von Coccolithophoriden, Schalen von Radiolarien, Foraminiferen und andere Kalk- und Kieselplättchen, welche vermutlich größtenteils aus der Nahrung der Tintinnen stammen.

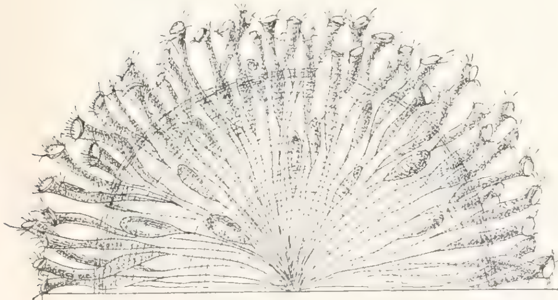


Fig. 14. Ophrydium versatile. Festsitzende Kolonie; die freischwimmenden werden kugelförmig. Aus Lang, Protozoa 2. Aufl. Nach Kent.

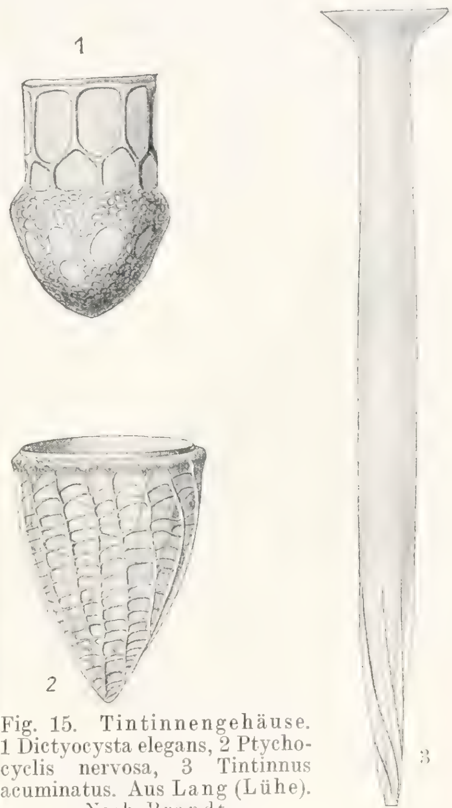


Fig. 15. Tintinnengehäuse. 1 Dictyocysta elegans, 2 Ptychocyclis nervosa, 3 Tintinnus acuminatus. Aus Lang (Lühe). Nach Brandt.

Viele Gehäuse unterscheiden sich nach chemischen Untersuchungen von Entz von reinem Keratin; wie es scheint, dürften sie aus einem dem Chitin verwandten Eiweißderivat bestehen. Membranöse Gehäuse kommen unter den Heterotrichen ferner der marinen Gattung Folliculina und den peritrichen Cothurnien zu; bei diesen letzteren finden sich auch häufig Deckelbildungen an den Gehäusen, die auch bei

einigen Gattungen der Tintinnoiden in sehr merkwürdiger Art ausgebildet sind. Andere hierher gehörige Arten der Hüllbildungen sind die Cysten, welche zur Zeit ungünstiger Lebensbedingungen (Kälte, Mangel an Nahrung, Verdunstung des Wassers), aber auch zum Zwecke der Verdauung und Fortpflanzung bei Vermehrungs- und Befruchtungsvorgängen, namentlich von parasitischen Formen gebildet werden. Die Stielbildungen der Vorticelliden sind Abscheidungsprodukte des aboralen Körperpols und daher hier zu erwähnen. Näheres über ihr Verhalten bei der Teilung s. unter „Systematik" S. 455.

Autonome Organellen.

1f) Kerne. Wenn die Infusorien auch nicht, wie man bis vor kurzem annahm, die einzigen Protozoen sind, welche zwei verschieden gebaute und funktionierende Kerne besitzen, so ist doch die Art des Kerndualismus, wie wir ihn bei den Infusorien finden, nur für sie allein charakteristisch. Bei anderen Protozoen findet Differenzierung in einen Hauptkern und einen die Bewegung regulierenden Kern statt; die Infusorien besitzen einen Hauptkern (Makronukleus), der vorzugsweise im vegetativen Leben eine Rolle spielt, und einen Nebenkern (Mikronukleus), welcher bei der Vermehrung und dem Geschlechtsakt in Funktion tritt, und daher auch als generativer Kern bezeichnet wird.

Daß der Makronukleus das vegetative Leben der Zelle beherrscht, geht unter anderem auch daraus hervor, daß eine gewisse Abhängigkeit zwischen Kerngestalt und Zellgröße zu beobachten ist, welche zu zeigen scheint, daß durch die Vergrößerung der Kernoberfläche eine größere Berührungsfläche mit dem Plasma herbeigeführt werden soll. Von systematischer Bedeutung ist die Gestalt des Makronukleus also nicht, doch herrschen bestimmte Formen in einzelnen Gruppen vor. Die Holotrichen als die einfachst organisierten und auch wohl ursprünglichsten Formen haben meist einen kugelig bis ellipsoidischen Makronukleus (Fig. 1 und 10), ebenso aber auch die relativ kleinen Tintinnodeen, bei denen er oft in Zweizahl vorhanden ist. Die langgestreckten Holotrichen wie Dileptus anser und Loxophyllumarten nähern sich dagegen mit ihren rosenkranz- oder bandförmigen Kernen den gleichfalls langgestreckten Heterotrichen: Stentor (Fig. 8), Spirostomum, Condylostoma. Bei den Peritrichen, insbesondere den Vorticelliden, ist der Hauptkern häufig wurstförmig ausgebildet (Fig. 7); bei den Hypotrichen besteht er meist aus zwei bis mehr ellipsoidischen Gliedern, welche durch einen dünnen Faden verbunden sind; in jedem der beiden Kernglieder tritt häufig eine sehr charakteristische Spaltbildung auf (Fig. 29). Ferner kommen in verschiedenen Gruppen viele kleine, runde Kerne vor; man ist noch nicht in allen Fällen sicher, ob Verbindungen zwischen ihnen vorhanden sind. Das Verhalten bei der Teilung gibt hierüber am sichersten Auskunft (s. unten). Die Mikronuklei sind, wie schon ihr Name sagt, stets viel kleiner als die Makronuklei, meist rund und dann bläschenförmig, mit hellerem äußeren Hof, oder länglich eiförmig mit deutlich gesonderter achromatischer und chromatischer Hälfte; die letztere mit streifiger Struktur. Sie liegen in ruhendem Zustande dem Makronukleus stets dicht an, ja sogar zuweilen in einer Einbuchtung desselben (z. B. bei Paramäcium). Die Zahl der Mikronuklei schwankt je nach der Größe und Zahl der Makronuklei zwischen einem und sehr zahlreichen. Der Makronukleus hat meist ein achromatisches Gerüstwerk von sehr feinwabigem Bau; das Chromatin ist entweder in feinen Körnchen in den Knotenpunkten der Waben angeordnet oder bei etwas gröberem Bau der Grundsubstanz in größeren Brocken unregelmäßig verteilt. Eine Kernmembran ist bei beiden Kernarten stets vorhanden und bleibt auch während der Teilung erhalten. Im allgemeinen haben die Makronuklei die Neigung, sich zu Beginn der Teilung zu kondensieren, auch die rosenkranzförmigen nehmen eine gedrungene bandförmige oder ellipsoidische Gestalt an; sie gliedern sich jedoch schon vor ihrer Durchschnürung wieder. Auch für die in großer Zahl vorhandenen kleinen Kerne gilt diese Regel, soweit sie durch dünne Stränge verbunden sind, während die unverbundenen ohne Teilung auf die beiden Tochtertiere verteilt werden; bei gewissen Formen (wie z. B. Dileptus gigas), nachdem sie zu länglichen Gebilden ausgewachsen sind. Eine Chromosomenbildung findet bei der Teilung des Makronukleus nicht statt, höchstens eine Längsstreckung der achromatischen Waben und damit im Zusammenhang eine streifige Anordnung des Chromatins; die Mikronuklei hingegen machen eine mehr oder weniger komplizierte Mitose durch, welche besonders bei den die Kopulation vorbereitenden Teilungen noch weitere Modifikationen aufweisen.

Der Kerndimorphismus der Infusorien war oft Gegenstand der Diskussion und hat zur Aufstellung verschiedener Theorien Veranlassung gegeben, auf die ich hier im einzelnen nicht näher eingehen kann. Zunächst handelte es sich darum zu erklären, wie der Kerndualismus entstanden zu denken sei und dann, mit welchen Gebilden anderer tierischer Organismen die Kerne der Infusorien zu homologisieren seien. Auf beide Fragen lassen sich auch heut kaum endgültige Antworten geben, da die Erforschung der Kern-

verhältnisse der Infusorien und der Protozoen überhaupt noch immer viele, neue, z. T. unerwartete Tatsachen ergeben. — Bis vor wenigen Jahren war Opalina die einzige Form, von der man mit Sicherheit glaubte annehmen zu dürfen, daß ihre Kernverhältnisse von denen der übrigen Infusorien wesentlich abweichen, indem sie nur eine Kernart besitzt, welche, wie auch neueste Untersuchungen zeigen, sich bei der Vermehrung wie Mikronuklei verhalten. In neuerer Zeit fand man bei einer Anzahl Formen in gewissen Stadien nur einen Makronukleus und den Mikronukleus nur zur Zeit der Befruchtung und der sie vorbereitenden Teilungen, zu welcher Zeit er aus dem Makronukleus durch Abschnürung hervorgeht. So fand man z. B. bei Ichthyophtirius multifiliis, einem Ektoparasiten unserer Süßwasserfische, sehr interessante Verhältnisse. Der erwachsene Parasit, welcher nur einen Hauptkern besitzt, wandert von der Haut des Wirtes ab und und encystiert sich. In der Cyste finden erst einige Teilungen ohne Mikronukleus statt, dann geht ein solcher durch Abschnürung aus dem Makronukleus hervor und beteiligt sich an den folgenden Teilungen innerhalb der Cyste; nachdem eine größere Anzahl Zellteilungen stattgefunden haben, treten zwei Teilungen der Mikronuklei auf, welche zur Bildung der Richtungskörper führen; 2 der 4 Teilprodukte degenerieren und die beiden anderen verschmelzen miteinander (Autogamie). Jetzt werden die jungen Individuen frei, der Mikronukleus wandert in den Makronukleus zurück, in dem er zuerst noch als Binnenkörper sichtbar ist, um allmählich beim Heranwachsen des Kerns zu verschwinden. — Man wollte Ichthyophtirius auf Grund seiner Fortpflanzung von den Ciliaten trennen, denen, wie wir sehen werden, im allgemeinen diese Art der Vermehrung nicht zukommt. Dies scheint jedoch unberechtigt, da die Cystenbildung hier, ebenso wie bei Opalina, und die nahe verwandte Erscheinung der Zerfallteilung ohne Encystierung bei den Gattungen Nyctotherus und Balantidium wohl als eine Anpassung an die parasitische Lebensweise aufzufassen ist. Die Entstehung des Mikronukleus aus dem Makronukleus ist jedoch von großem Interesse für die Beurteilung seiner Entstehung in der Reihe der Infusorien, da neuerdings auch bei Leucophrys patula, einer Form des süßen Wassers, bei Trachelocerca phoenicopterus, einem Meeresbewohner, ähnliches beobachtet wurde, so daß vieles dafür zu sprechen scheint, daß die Differenzierung von Makro- und Mikronukleus erst in der Reihe der Infusorien selbst entstanden ist; in welcher Weise läßt sich jedoch vorerst noch nicht mit voller Sicherheit feststellen, da die Erscheinungen bei der Konjugation, bei der der Makronukleus stets aus dem Mikronukleus entsteht, sich mit den hier mitgeteilten Beobachtungen nicht vereinigen lassen. Dagegen weist eine allerdings ganz vereinzelt dastehende Beobachtung bei der Regeneration darauf hin, daß der Mikronukleus sich aus dem Makronukleus regenerieren kann. — Das einzige, was wir nach den bisherigen Ergebnissen mit einiger Sicherheit beurteilen können, bleibt also die Funktion der beiden Kerne.

2. Fortpflanzung und Entwickelung. 2a) Teilung. Die Vermehrung der Ciliaten findet in den weitaus meisten Fällen durch Querteilung des Körpers statt, wobei gewöhnlich im hinteren Sprößling die Organellen der vorderen Körperhälfte, im vorderen die der hinteren neu gebildet werden; aber auch die vorhandenen müssen in vielen Fällen eingeschmolzen und der Größe des Teilstücks entsprechend umgeformt werden. Bei einigen Formen, z. B. Paramäcium, soll das Cytostom des hinteren Sprößlings durch Knospung aus dem des vorderen hervorgehen, doch ist dies nicht völlig sicher.

Bei den Ciliaten, welche durch Sekretion entstandene Hüllen oder Gehäuse bewohnen, bleibt ein Sprößling in dem Gehäuse, der andere bildet ein neues. Pellikulare Hüllen werden geteilt und von jedem Teilsprößling die fehlende Hälfte neu gebildet (Fig. 2). Mit der Teilung des Körpers geht die der Kerne in der oben geschilderten Weise Hand in Hand. Die ersten Anzeichen der Teilung sollen nach einigen Angaben an den Kernen, nach anderen am Plasmakörper zu bemerken sein. Teilung in einer Cyste, welche bei anderen Protozoen sehr verbreitet ist, kommt bei den Infusorien relativ selten vor; sie ist im wesentlichen auf primitive Holotriche und Parasiten beschränkt; es findet Zwei-, Vier- und sukzessive Zweiteilung statt; zuweilen unterbleibt Cystenbildung, an Stelle derselben tritt einfache Abkugelung. Von parasitischen Formen (Nyctotherus- und Balantidiumarten) wurde neuerdings simultane Vielteilung in freischwimmendem Zustande beschrieben. Das Verhalten der Kerne, sowie der ganze Vorgang scheint noch nicht völlig aufgeklärt. — Die einigen festsitzenden (peritrichen) Ciliaten (Spirochona und Verwandten) zukommende Knospung ist nur als Modifikation der Teilung aufzufassen, doch ist die sich loslösende Knospe zunächst von dem Muttertier noch recht verschieden und die meisten Organe entstehen nach ihrer Festsetzung durch Neubildung. Kentrochonopsis vermehrt sich durch multiple Knospung. Durch schnell aufeinanderfolgende Teilung ohne Ablösung findet Kettenbildung statt (Astomata [Cépède]: Anoplophrya, Haptophrya s. Figur 11 B Benedenia usw.); auch Kolonien kommen dadurch zustande, daß aus der Teilung hervorgegangene Individuen in organischem Zusammenhang bleiben. Am weitverbreitetsten ist die Koloniebildung bei den Vorticelliden. Die Art ihrer Ausbildung soll unter Systematik näher erörtert werden.

Die Schnelligkeit des Verlaufs der Teilung und der Teilungsfolge ist bei den verschiedenen Arten verschieden, für jede Art unter den gleichen äußeren und inneren Bedingungen konstant. Eine Beeinflussung der Teilungsfolge kann durch chemische oder physikalische Veränderung des Mediums in verschiedener Weise herbeigeführt werden:

Schilddrüsenextrakt in geeigneter Lösung wirkt fördernd auf die Teilung, Alkohol in geringen Dosen und auch Kaliumphosphat wirken zunächst anregend, bald aber tritt Rückschlag, bei Alkohol bis unter die Norm ein. Chinin und Harnsäure wirken hemmend auf die Teilungsfähigkeit, ebenso die von den Ciliaten selbst produzierten Exkretstoffe, daher ist es von Vorteil, sie nicht in zu kleinen Flüssigkeitsmengen zu kultivieren.. Am leichtesten läßt sich die Teilungsfolge durch Temperaturveränderung beeinflussen; das van t'Hoffsche Gesetz hat hier, ebenso wie bei der Pulsation der kontraktilen Vakuole (S. 442) seine Gültigkeit. Die optimale Teilungstemperatur für Paramäcium ist 24 bis 28° C; Temperaturen unter 21° und über 31° wirken schädlich.

Eine Erklärung für die Ursachen des zyklischen Verlaufs der Teilung unter normalen Bedingungen war bisher nicht möglich. Daß der vielzitierte Satz: Teilung trete ein, wenn die Zelle über ihr individuelles Maß hinausgewachsen sei, nicht zutrifft, erhellt daraus, daß die sich zur Teilung anschickenden Individuen einer Art sehr verschieden groß sein können.

Nach Hertwig und seinen Schülern spielt die sogenannte Kernplasmarelation, d. h. das Größenverhältnis zwischen Kern und Plasma eine große Rolle hierbei. Zwischen zwei Zellteilungen tritt ein Mißverhältnis zwischen Kern und Plasma ein, indem der Kern gegen das Plasma im Wachstum zurückbleibt; ist ein Höhepunkt (Kernplasmaspannung) erreicht, so gewinnt der Kern die Fähigkeit auf Kosten des Plasmas zu wachsen, und die hierbei sich vollziehenden Stoffumlagerungen führen zur Teilung, durch welche die Kernplasma-Norm wieder hergestellt wird. — Versuche haben gezeigt, daß in der Kälte der Kern im Verhältnis zum Plasma schneller wächst als in der Wärme; da Kälte auch die Teilungsrate verlangsamt, würde dies mit der Theorie in Einklang stehen, doch fehlt es auch an Einwendungen gegen die Theorie nicht und weitere Untersuchungen sind zu ihrer Bestätigung nötig.

Regeneration. Wie oben erwähnt, ist mit jeder Zellteilung der Ciliaten eine ziemlich weitgehende Regeneration verknüpft; denn es werden nicht nur die jeder Hälfte fehlenden Organellen neu gebildet, sondern auch die vorhandenen müssen in vielen Fällen, den Größenverhältnissen des Teilsprößlings entsprechend, umgeformt werden. Daher ist es nicht merkwürdig, daß auch das Regenerationsvermögen nach Durchschneidung (Merotomie) bei verschiedenen Ciliaten ein recht weitgehendes ist. Als geeignete Objekte erwiesen sich: Stentor, Trachelius, Uronychia und einige andere, während Paramäcium relativ schlecht regeneriert; doch verhalten sich verschiedene Rassen verschieden und die Ursachen hierfür sind noch nicht genügend erkannt. — Das allgemein gültige Resultat der bisherigen Versuche kann man dahin zusammenfassen, daß Regeneration bei zerschnittenen Ciliaten nur dann eintritt, wenn das Teilstück einen Teil des Kerns enthält. Es wurde vorerst noch nicht genügend darauf geachtet, ob Teile des Makronukleus genügen oder Anteile beider Kerne nötig sind. Einige Beobachtungen scheinen jedoch zu zeigen, daß zu Zeiten der größten Regenerationsfähigkeit (während und nach der Konjugation und während der Teilung) der Makronukleus allein genügt, während kurz nach der Teilung die Regenerationsfähigkeit herabgesetzt ist und auf Individuen mit Makro- und Mikronukleus beschränkt sein soll. Im ersteren Falle scheinen den Regeneraten Mikronuklei fast stets zu fehlen. Ein vereinzelter Fall von Regeneration des Mikronukleus aus dem Makronukleus wurde schon früher (S. 445) erwähnt.

2b) Konjugation. Wir sahen, daß die Vermehrung der Ciliaten auf ungeschlechtliche Weise vor sich geht und nicht wie bei den Metazoen durch einen Geschlechtsakt eingeleitet wird. Es kommt aber auch den Ciliaten ein Befruchtungsvorgang zu, und zwar in einer Form, welche auf die Infusorien (Ciliata und Suctoria) beschränkt ist und unter dem Namen Konjugation von der Befruchtung der übrigen Protozoen — der Kopulation — unterschieden wird. Die Konjugation besteht in einer vorübergehenden Verwachsung zweier erwachsener Individuen zum Zwecke der Befruchtung. Die Art der Verwachsung ist je nach Lage des Mundes verschieden, entweder terminal oder seitlich, bei Hypotrichen zum Teil auch ventral. Die Ausdehnung der Verwachsungsstelle wechselt nicht nur bei verschiedenen Arten, sondern auch bei verschiedenen Individuen einer Art. Der Verlauf der Konjugation ist nicht bei allen Formen gleichartig, läßt sich aber auf ein gemeinsames Schema zurückführen, welches ich meiner Darstellung zugrunde legen will. — Nach der Verwachsung der Konjuganten entfernt sich der Mikronukleus vom Makronukleus und wächst sehr stark heran, insbesondere die Kernmembran, welche dann einen sehr großen Saftraum umschließt. Er nimmt sichelförmige Gestalt an und umwächst dabei den Makronukleus, mit dem er in diesem Stadium in engster Beziehung zu stehen scheint (Fig. 16, 1). Man hat dieses Stadium Sichelstadium genannt; es wurde bei einer großen Zahl von Ciliaten beobachtet und führt zur Spindelbildung der ersten Teilung des Mikronukleus (Fig. 16, 2, beendete 1. Teil.), welcher sehr bald eine zweite Teilung folgt; entweder teilen sich beide aus der ersten Teilung hervorgegangenen Teilstücke oder nur eins (Fig. 16, 3), während das andere zugrunde geht. Es sind also nach der zweiten Teilung 4 oder 2 Mikronuklei vorhanden, im ersteren Falle gehen 3 davon zugrunde, im letzteren einer, so daß stets nur 1 Mikronukleus übrig bleibt. — Man hat diese beiden Teilungen der Richtungskörperchenbildung des Eies verglichen, und bei

einigen Formen: (Didinium nasutum, Chilodon uncinatus, Anoplophrya, Opercularia und Carchesium) konnte auch, wie dort, eine Reduktion der Chromosomenzahl nachgewiesen werden. — Der zurückgebliebene

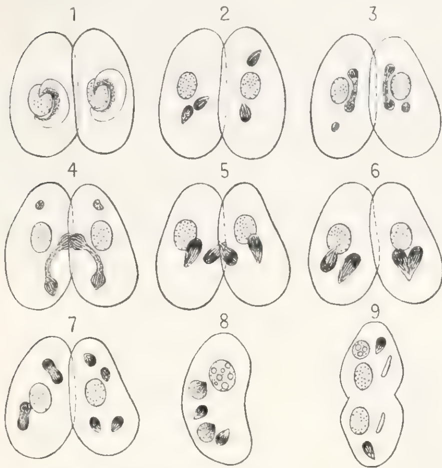


Fig. 16. Konjugation von Paramaecium bursaria. Nach Hamburger 1904. Figurenerklärung siehe Text.

Kern teilt sich nun in jedem Konjuganten nochmals (Fig. 16, 4) und dieses führt zur Bildung eines sogenannten stationären oder weiblichen und eines Wanderkerns oder männlichen Kerns in jedem Konjuganten (Fig. 16, 5). Letztere wandern in den anderen Konjuganten (Fig. 16, 6 links) und verschmelzen mit dem stationären Kern zu einem Konjugationskern (Synkaryon, Fig. 16, 6 rechts); durch zweimalige Teilung gehen aus diesem 4 ursprünglich gleiche Kerne hervor (Fig. 16, 7), von welchen sich im einfachsten Falle 2 zu Mikronuklei, 2 zu Makronuklei entwickeln (Fig. 16, 8), welche bei der ersten, nach der Trennung der Tiere stattfindenden Zellteilung auf die beiden Teilprodukte verteilt werden, während der Makronukleus zugrunde geht, entweder nach vorheriger Zerstückelung oder ohne diese (Fig. 16, 9). — Die auftretenden Modifikationen betreffen außer den Rückbildungsvorgängen vor der Befruchtung das Verhalten der Kerne nach derselben. Sehr häufig finden mehr als zwei Teilungen des Synkaryons statt. Von den daraus hervorgehenden Kernen wird zuweilen nur einer zum Mikronukleus, alle anderen werden zu Makronuklei umgebildet (oder zum Teil resorbiert) und es bedarf dann einiger Zellteilungen, um die normalen Verhältnisse wieder herzustellen. — In der Reihe der ciliaten Infusorien hat diese partielle Konjugation bei den festsitzenden Vorticelliden sekundär eine Umbildung zur totalen Konjugation erfahren. Ein Teil der konjugierenden Individuen bleibt an den Stielen, während andere zwei schnell aufeinanderfolgende Teilungen durchmachen, dadurch auf den vierten Teil ihrer Größe reduziert werden, sich dann von den Stielen loslösen, einen hinteren Wimperkranz bilden und festsitzende Individuen aufsuchen, mit denen sie verschmelzen. Es finden jetzt die von den übrigen Ciliaten bekannten Teilungen in beiden Konjuganten bis zur Ueberwanderung der Kerne statt; es wandert jedoch nur der männliche Kern des kleinen Konjuganten in den großen ein, während der weibliche degeneriert, ebenso wie der männliche des großen Konjuganten. Hier findet also nur eine Kernverschmelzung im großen Konjuganten statt und der Plasmakörper des kleinen Konjuganten verschmilzt mit ihm, resp. er wird zum Teil rückgebildet. Die Wiederherstellung des Kernapparates verläuft im Prinzip wie bei den freischwimmenden Ciliaten. — Daß diese Art der totalen Verschmelzung aus der Doppelbefruchtung der übrigen Ciliaten hervorgegangen ist, unterliegt keinem Zweifel. Man war bisher geneigt, diese Umänderung als durch die festsitzende Lebensweise der Vorticelliden bedingt zu erklären, was wohl auch zutrifft. Daß es jedoch nicht der einzig mögliche Weg ist, um die Konjugation festsitzender Infusorien zu ermöglichen, lehren vor allem die später zu erwähnenden Suctorien (s. S. 453), sowie die Spirochonen (gleichfalls festsitzende Peritrichen), bei denen eine zweite Art der totalen Konjugation vorkommt. Hier verschmelzen zwei nebeneinandersitzende gleichgroße Individuen, indem das eine sich von seinem Stiel loslöst und von dem anderen gewissermaßen verschlungen wird; über das Verhalten der Kerne ist nichts bekannt.

Es wurde schon oben erwähnt, daß der Geschlechtsakt bei den Infusorien mit der Vermehrung nicht in direktem Zusammenhang steht und keine notwendige Voraussetzung für dieselbe bildet. Es fragt sich nun: wann und unter welchen Bedingungen tritt Konjugation ein? Und welche Rolle spielt sie im Leben der Infusorien? Will man die große Anzahl der ausgesprochenen Meinungen kurz zusammenfassen, so ergibt sich für die Zeit des Auftretens, daß die Pause zwischen zwei Konjugationen sehr verschieden lang sein kann und abhängig ist 1. von inneren Ursachen, 2. von den äußeren Verhältnissen. Die inneren Ursachen für den Eintritt der Konjugation sollten nach den älteren Autoren in der sogenannten senilen Degeneration zu suchen sein, welche darin besteht, daß nach einer Periode lebhafter Vermehrung ein Altern eintritt: eine Rückbildung der Organe und der Lebensfunktionen, welche nur durch Vermischung mit anderer Plasma- und Kernsubstanz wieder behoben werden kann. — Neuere Theorien sprechen von einer physiologischen Degeneration, die auch als De-

pression bezeichnet wird und in erster Linie auf ein Mißverhältnis zwischen Kern und Plasma (s. Teilung, S. 446) zurückgeführt wird, welche so weit vorgeschritten ist, daß sie durch Teilung nicht mehr reguliert werden kann und schließlich alle Funktionen der Infusorienzelle schädlich beeinflußt. Hunger, Kälte, Ueberfütterung und Ansammlung schädlicher Bakterien in der Kultur können solche Depressionen herbeiführen. Bei allen derartigen Zuständen kann Konjugation eintreten und wenn sie ausbleibt, ohne daß eine andere Art der Regulation herbeigeführt wird, gehen die Infusorien zugrunde. In künstlichen Kulturen kann man daher bei gewissen Ciliaten Konjugationen herbeiführen, indem man sie erst bei Zimmertemperatur reichlich ernährt und dann hungern läßt und in eine Temperatur von 25° bringt. Andererseits kann man aber auch in künstlichen Kulturen Degeneration und im Zusammenhang damit Konjugation verhindern, indem man die Infusorien in ihnen zusagende äußere Bedingungen bringt. Es gelang so in 5 Jahren 3029 Generationen von Paramäcium zu züchten, ohne daß Konjugation eintrat und dieses Ergebnis führte zu dem Schluß: das Plasma einer einzelnen Zelle sei imstande, sich unendlich zu vermehren und die Konjugation kein primäres Attribut der lebenden Materie. — Welche Rolle im Leben der Infusorien spielt also die Konjugation? Sie führt keine Vermehrung der Teilungsrate herbei; denn Parallelkulturen von Tieren, welche konjugiert hatten und solchen, welche daran verhindert worden waren, zeigten, daß die letzteren sich schneller vermehrten als die ersteren und es starben auch von diesen letzteren eine große Zahl; die aber, welche nach der Konjugation weiter lebten, waren lebenskräftiger; sie überlebten einen Zustand, den sie ohne Konjugation nicht überleben würden. — In Kürze würde nach dieser Auffassung das Ergebnis der Konjugation sein, daß sie Variationen hervorbringt, eine große Anzahl verschiedener Kombinationen, von denen einige besser an die vorhandenen Lebensbedingungen angepaßt sind als andere und daher ungünstige Bedingungen überstehen, während auch sie sonst aussterben würden.

3. **Reizerscheinungen.** Im allgemeinen beschreiben die frei umher schwimmenden Ciliaten, soweit die Wimpern gleichmäßig über die Körperoberfläche verteilt sind, unter ständiger Rotation um die Längsachse eine schraubenförmige Bahn; diese kommt zustande durch: Vorwärtsbewegung und Drehung um die Körperachse (verursacht durch schräg nach hinten gerichtetes Schlagen der Körperwimpern) und durch Abweichung nach der vom Mund abgewandten Seite durch stärkeres Schlagen der asymmetrisch angeordneten Peristomwimpern. (Durch verschiedene Lage und Ausbildung des Peristoms treten Modifikationen ein.) Die durch die Peristomwimpern erzeugte Strömung führt den Ciliaten Proben des umgebenden Mediums zu, Veränderungen des Mediums wirken als Reize, welche die Bewegung der Wimpern beeinflussen und eine Aenderung der Bewegungsrichtung herbeiführen. Die meisten äußeren Reize rufen eine Fluchtreaktion hervor, d. h. die Ciliaten reagieren zunächst nur auf ihnen nicht zusagende Veränderungen in ihrer Umgebung durch Aenderung der Bewegungsrichtung; diese kommt dadurch zustande, daß z. B. ein Paramäcium (welches meist als Versuchsobjekt diente), bei Berührung mit einem festen Gegenstand oder beim Eintritt in ein physikalisch oder chemisch verändertes, ihm nicht zusagendes Medium den Wimperschlag umkehrt und ein Stück rückwärts schwimmt, dann steht es still und beschreibt durch verlangsamte Bewegung der Körperwimpern und beschleunigtes Schlagen der Peristomwimpern mit seinem Vorderende einen möglichst großen Kreis, um so aus dem Bereich der Veränderung herauszukommen (Fig. 17), ist dies erreicht, so schwimmt es in gewohnter Weise weiter. Auf diese Art kommt es allmählich an Orte optimaler Bedingungen. Jeder chemische Stoff hat ein besonderes Konzentrationsoptimum, liegt das Optimum einer Substanz bei 0%, so wird die schwächere Lösung stets vor der stärkeren bevorzugt (wirkt positiv chemotaktisch). Fügt man z. B. einer ½prozen-

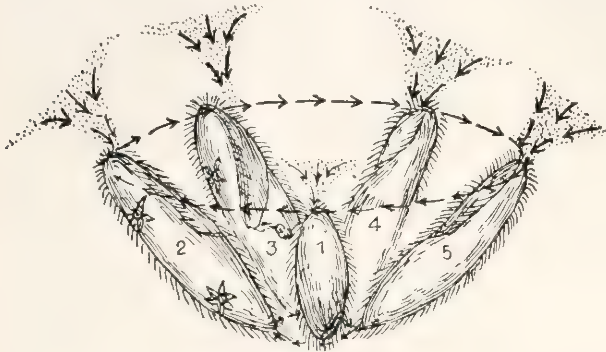


Fig. 17.

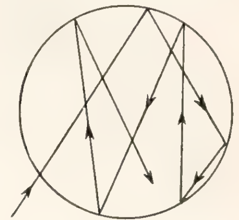


Fig. 18.

Fig. 17. Fluchtreaktion von Paramaecium. Erklärung im Text. Aus Lühe. Nach Jennings 1910.

Fig. 18. Schwimmbahn von Paramaecium in einem positiv chemotaktisch wirkenden Flüssigkeitstropfen. Nach Jennings 1910.

tigen NaCl-Lösung, in der sich Paramäcien befinden, einen Tropfen $^1/_{10}$ prozentige Lösung zu, so durchschwimmen die Paramäcien diesen Tropfen und reagieren erst, wenn sie an einer anderen Stelle seiner Peripherie wieder mit der ½ prozentigen Lösung in Berührung kommen durch eine Fluchtreaktion; sie schwimmen so in Zickzacklinien in dem Tropfen umher, ohne ihn wieder zu verlassen (Fig. 18). Es wird daher allmählich eine Ansammlung von Paramäcien in dem Tropfen geringerer Konzentration stattfinden. Liegt das Optimum bei einer bestimmten Konzentration, wie bei Sauerstoff und Säuren, so schwimmen die Paramäcien vom Wasser in den Säuretropfen und sammeln sich hier an; auch die selbst ausgeschiedene Kohlensäure wirkt positiv und veranlaßt dadurch größere Ansammlungen. — Wärme beschleunigt, Kälte verlangsamt die Bewegung, beide wirken jedoch auch als Reize und zwar hat jede Species ihre optimale Temperatur; bei Paramaecium aurelia und Stentor liegt sie zwischen 24 und 28°; sie reagieren also beim Uebergang von der optimalen Temperatur in niedere oder höhere Wärmegrade durch Fluchtreaktion. Auf gewöhnliches Licht reagiert Paramäcium nicht, auf ultraviolettes negativ. Stentor coeruleus entfernt sich, wenn er umherschwimmt, von der Lichtquelle; festsitzende Exemplare orientieren sich dagegen nicht zum Licht. Kontaktreiz interferiert in diesem Falle mit dem Lichtreiz und hebt ihn auf. Auf Berührung mit einem festen Körper reagiert Paramäcium je nach Stärke des Reizes und dem physiologischen Zustand des Tieres negativ oder positiv (Thigmotaxis). Die positive Reaktion wirkt so stark, daß sie die Wirkung anderer Reize aufhebt. In einem Wasserstrom richtet sich das Vorderende stromaufwärts (positive Rheotaxis). Unter dem Einfluß der Schwerkraft nach oben (negative Geotaxis), bei Einwirkung der Zentrifugalkraft stellt sich das Vorderende gegen die Richtung der Kraft ein; diese drei zuletzt erwähnten Reize wirken in einer bestimmten Richtung und führen daher auch eine bestimmte Einstellung des Körpers herbei, was, wie wir sahen, bei den früher angeführten nicht der Fall war. Ueber die Art, wie die Wirkung dieser Reize zustande kommt, ist man noch nicht völlig im klaren. Nicht alle Infusorien verhalten sich gleich; auch bei Paramäcium tritt die Wirkung der Schwerkraft nur bei Abwesenheit der meisten anderen Reize ein. Eine ganz andere Art der Wirkung als alle bisher beschriebenen Reize übt der elektrische Strom aus. Indem er bewirkt, daß der Cilienschlag an der Kathodenseite umgekehrt wird, an der Anodenseite nicht (Fig. 19), übt er je nach der Anordnung und Kraft der Cilien oder wie Jennings sich ausdrückt, je nach der Stärke der beiden gegeneinander wirkenden „Aktionssysteme" auf verschiedene Infusorien verschiedene Wirkung aus. Paramäcium und viele andere Infusorien schwimmen zur Kathode, Opalina zur Anode und Spirostomum stellt sich senkrecht zur Richtung des Stroms ein. Die Wirkung ist übrigens je nach der Stromstärke verschieden. Eine kataphorische Wirkung des elektrischen Stroms wie sie andere Theorien annehmen, scheint nach obigen Untersuchungsergebnissen ausgeschlossen. Wirken auf Paramäcium zwei Reize gemeinsam, so reagiert es entweder nur auf den stärker wirksamen oder es findet ein Kompromiß zwischen beiden Reizen statt. Kontaktwirkung interferiert mit der Wärmewirkung, indem sie ihr Eintreten verzögert bis eine viel höhere Temperatur erreicht ist, als sonst zur Auslösung des Reizes notwendig ist; ebenso verzögert Kontaktwirkung die Wirkung des elektrischen Stroms (es bedarf eines 2- bis 3mal so starken Stroms als bei freischwimmenden Tieren, um den Reiz auszulösen). Ist die Schwerkraft mit anderen Reizen kombiniert, so bleibt sie stets wirkungslos. Im allgemeinen findet bei kombinierten Reizen stets Reaktion auf den ersten Reiz statt, wenn dieser stark genug ist, eine solche auszulösen; zuweilen kombinieren sich beide Reize und manchmal kehrt der eine die Wirkung des anderen um (so wird z. B. die Wirkung des elektrischen Stroms in Lösungen von Bariumchlorid und denen fast aller anorganischer Salze von gewisser Konzentration umgekehrt; Calciumsalze bilden hiervon eine Ausnahme).

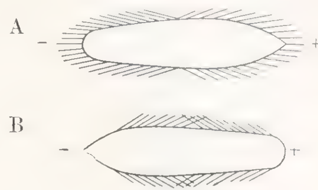


Fig. 19. Elektrische Erregung von Paramaecium. Schwingen der Wimpern, wenn A das Vorderende, B das Hinterende der Kathode zugekehrt ist. Aus Lang (Lühe). Nach Ludloff 1895.

III. Suctoria (Acineta).

1. Morphologie und Physiologie. 1a) Allgemeines. Die Morphologie der erwachsenen Suctorien läßt sich auf ein sehr einfaches Schema zurückführen, von dem die festsitzenden Formen nur relativ wenig abweichen. Wir müssen uns diese Grundform als einen monaxonen, auf einem nach oben zu kelchartig erweiterten Stiel ruhenden, etwa kugeligen Körper vorstellen (Fig. 20), von dessen apikaler Oberfläche allseitig Fortsätze — die Saugtentakeln — ausstrahlen, welche, ebenso wie der übrige Körper, von einem dünnen Häutchen (Pellicula) umgeben sind, während ihre Achse von einem Kanal durchzogen ist, der sich bis ins Innere des Körpers erstreckt. Als wesentliche Bestandteile des letzteren sind ferner zu nennen: die häufig am Vorderende gelegene kontraktile Vakuole mit einem Exkretionskanal und Porus, sowie der im Endoplasma gelegene Makro- und Mikronukleus.

1b) Ektoplasma, Pellicula und Tentakeln (Nahrungsaufnahme). Pellicula und Ektoplasma stimmen in ihrer Entstehung und feineren Struktur mit der der Ciliaten überein; ein Alveolarsaum scheint meist gut ausgebildet zu sein. Bildungen

ganz eigener Art dagegen sind die Tentakeln (Fig. 20 S). Wie schon oben erwähnt, sind sie von der Pellicula überzogen und in ihrer Achse verläuft ein sich zuweilen bis ins

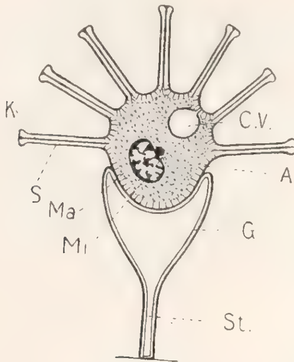


Fig. 20. Suctorie (Schema). A Alveolarsaum, CV kontraktile Vakuole, G Gehäuse, K Kanal, Ma Makronucleus, Mi Mikronucleus, S Saugtentakel, St Stiel. Nach Lang, etwas verändert.

Körperinnere erstreckender Kanal. Das distale Ende ist abgestutzt (meiste Ophryodendren), verbreitert (Ephelota usw.) und bei den bekanntesten und den Typus am besten repräsentierenden Formen (Sphaerophrya, Podophrya, Tokophrya, Acineta) geknöpft. Der Raum zwischen der Hülle und dem Kanal ist von Plasma erfüllt.

Eine zweite Art von Tentakeln, die sogenannten Greiftentakeln, welche nur der Gattung Ephelota und Verwandten neben den Saugtentakeln zukommen (Fig. 21 a), sind stets spitz und sollen nach neueren Angaben im Innern nicht hohl, sondern ebenso wie die Pseudopodien, Flagellen und Cilien von einem Achsenfaden durchzogen sein. Sie dienen nur zum Ergreifen der Beute und scheinen zu diesem Zwecke an ihrer Oberfläche eine klebrige Substanz abzuscheiden. Fast alle Tentakeln sind retraktions- oder kontraktionsfähig; die Ansichten darüber, wie dies zustande kommt, gehen noch ziemlich auseinander. Während bei den Saugtentakeln vielfach die Hülle als der elastische, das Plasma als der kontraktile Teil angesehen wird, hat man neuerdings das Ausstrecken mit Turgorspannung im Tentakel erklärt, da nach dem Tode ein Zusammenziehen eintritt. Die Zahl der Saugtentakeln steigt von einem (Hypocoma und Rhyncheta) bis 100 und mehr bei Dendrosoma, Dendrosomides und einigen Ophryodendren.

Bei den wenigen freischwebenden Formen, sowie den zum Teil festsitzenden, zum Teil freischwimmenden Podophryen sind die Tentakeln gleichmäßig über die Körperfläche verteilt; sie konzentrieren sich bei den meisten stets festsitzenden auf die vordere Körperhälfte, wo sie entweder zerstreut oder zu Bündeln angeordnet sind, welche bei den gehäusebildenden Formen durch schlitzförmige oder runde Oeffnungen hervortreten. Bei hochentwickelten nackten Formen stehen die Tentakelbündel häufig auf Hervorwölbungen des Körpers und können in taschenartige Bildungen zurückgezogen werden. Diese Hervorwölbungen sind morphologisch mit den Tentakelträgern der Ophryodendren zu vergleichen, welche bei den höchst entwickelten Formen sehr kontraktil sind; die Tentakeln der Ophryodendren sind an ihnen teils im Kreise, teils fiederförmig angeordnet (Fig. 30, S). Das Saugen scheint durch wellenförmige Kontraktionen der Tentakeln, welche von der Spitze zur Basis fortschreiten, zustande zu kommen. Die in den Körper eingeführte Nahrung ist zunächst in großen Klumpen vereint, welche sich in kleinere teilen und erst jetzt verdaut werden. Eine bestimmte Stelle für die Defäkation wie bei den Ciliaten wurde bisher nicht beobachtet; im wesentlichen scheinen die Vorgänge der Nahrungsaufnahme und Verdauung, sowohl bei den

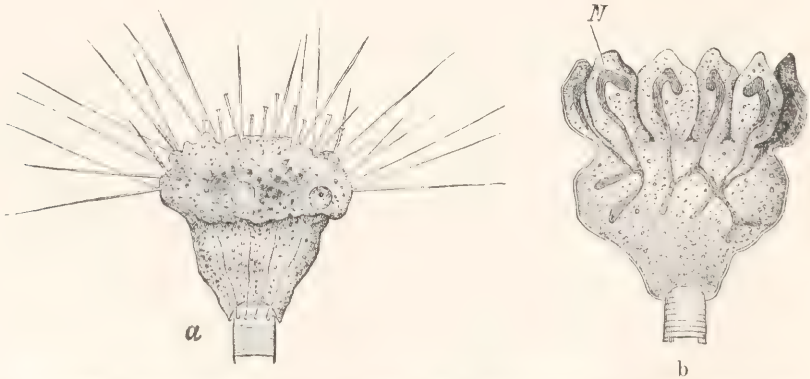


Fig. 21. Ephelota gemmipara. a mit Saug- und Greiftentakeln. b in Knospung. Nach Hertwig.

saugenden als auch bei tentakellosen Formen (Endosphaera) die gleichen zu sein wie bei den entsprechenden Ciliaten, und man hat wohl auch mit vollem Recht die Tentakeln von den einfachsten Mundbildungen der Ciliaten abgeleitet, welche sich zum Teil in Einzahl erhalten, zum Teil bedeutend vermehrt haben (Fig. 22).

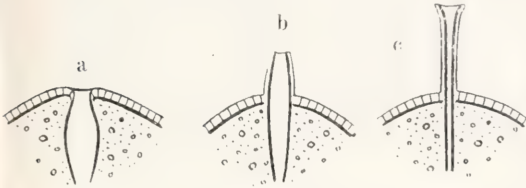


Fig. 22. Vermutliche Ableitung der Saugtentakeln vom Mund der Ciliaten. a einfache Mundbildung eines Ciliaten, c Saugtentakel, b hypothetisches Zwischenstadium. Nach Collin 1912.

1c) Auch die kontraktile Vakuole, deren Lage zu der Anordnung der Tentakeln oft in enger Beziehung steht, zeigt den Ciliaten gegenüber keine Besonderheiten; sie ist nach dem einfachsten dort beschriebenen Typus gebaut und mündet durch einen Porus oder Kanal nach außen. Bei den Formen, deren Tentakeln in Bündeln angeordnet sind, liegt die einzige Vakuole median und terminal, bei zerstreuter Anordnung der Tentakeln ist sie rechts und nach hinten gerückt; am Apikalende zerstreute Vakuolen finden sich bei Ephelota; reihenförmig gruppiert sind sie bei Tokophrya (Discophrya) ferrum-equinum, unregelmäßig zerstreut bei Tokophrya (D.) steinii. Bei marinen Formen ist ihre Entleerung so langsam, daß sie häufig übersehen wurde.

1d) Stiel- und Hüllbildungen. Nur relativ wenige Suctorien sitzen mit der ganzen Basalseite (Trichophrya Fig. 24, einige Ophryodendren Fig. 30) oder mit einer Haftscheibe (Dendrocometes, Stylocometes) dem Substrat auf; bei den meisten ist ein kürzerer oder längerer Stiel ausgebildet, welcher, ebenso wie der der Vorticelliden, als Abscheidungsprodukt des aboralen Körperendes anzusehen ist. Der Stiel ist in seiner ganzen Länge gleich dick oder nach oben zu verdickt; zuweilen ragt er kuppelförmig in die Körperbasis vor und zeigt hier verschiedenartige Strukturen (Fig. 25). Der Stiel selbst kann ganz homogen erscheinen oder mehr oder weniger deutlich längsgestreift sein; diese Streifung soll ihren Sitz in der äußeren, die Pellicula unterlagernden Schicht haben, in welcher stäbchenartige Bildungen vorkommen, deren Anordnung auch die verschiedenartige Ausbildung des oberen Stielteils bedingt. Die Hüll- und Gehäusebildungen stehen denen der Cothurnien unter den Ciliaten nahe; sie sind in ihrem Bau jedoch nicht so mannigfaltig; die relativ wenig verbreiteten ungestielten Gehäuse sind flach schüsselförmig oder umgekehrt kegelförmig bei Metacineta mystacina (welche irrtümlich zu den gestielten Formen gerechnet wird, da hier nur das Gehäuse sich stielartig verjüngt); es umgibt hier den ganzen Plasmakörper und hat nur 6 spaltförmige Oeffnungen, durch welche die Tentakelbüschel hindurchtreten. Die gestielten Gehäuse sind scheibenförmig, flach napf- bis trichter- und vasenförmig. Bald ist der Weichkörper ganz von dem Gehäuse umschlossen (Acineta), bald nur zur Hälfte, bald ruht nur die Basalfläche auf dem Gehäuse; Skulpturen kommen äußerst selten vor. — Cysten sind nur als Dauercysten entwickelt und zwar nach zwei verschiedenen Typen. 1. Die Suctorie zieht nur ihre Tentakeln mehr oder weniger ein und umgibt sich mit einer Gallerthülle (diese Art der Cystenbildung ist am besten von Ephelota gemmipara bekannt, kommt aber auch bei Arten der Gattung Tokophrya (Discophrya) vor, wo man sie bei den auf Wasserkäfern lebenden Formen leicht herbeiführen kann, wenn man diese aus dem Wasser nimmt. 2. Es findet eine völlige Abrundung des Körpers und Rückbildung der meisten Organellen, sowie Ausscheidung einer charakteristisch gebauten häutigen Hülle statt, z. B. Podophrya fixa. Während die erstere Cystenbildung wohl nur über kürzer andauernde Zustände in demselben Medium hinweghelfen, vertragen die letzteren völliges Austrocknen und Ueberführen in ein anderes Medium. Ja bei Podophrya fixa ist sogar Zwei- und Vierteilung in der Cyste beobachtet worden, so daß sie hier also auch als Fortpflanzungscyste funktioniert.

1e) Kerne. Die Kernverhältnisse wurden schon in der Einleitung als charakteristisch für die ganze Gruppe bezeichnet. Es ist dem für die Ciliaten Bemerkten nur wenig zuzufügen. Der stets in Einzahl vorhandene Makronukleus ist ei-, bandförmig, hufeisenförmig und in sehr vielen Fällen geweihähnlich verästelt (Fig. 21b). Nebenkerne sind sehr häufig in Einzahl, aber zuweilen auch mehrere bis sehr viele (Ephelota, Ophryodendren) vorhanden, im allgemeinen sind sie bläschenförmig, nur selten an den Enden zugespitzt.

2. Fortpflanzung und Entwickelung.

2a) Teilung und Knospung. Die Vermehrung der Suctorien findet in sehr wenigen Fällen durch gleichhälftige Querteilung im erwachsenen Zustande statt, welche bei den Ciliaten so verbreitet ist. Sie wurde bei Hypocoma näher untersucht und stets als Prototyp hingestellt (doch hält Collin diese Form für eine nicht weiter entwickelte

Larvenform, bei denen auch sonst Querteilung vorkomme). Bei manchen Formen finden sich Uebergänge zur Knospung resp. ungleichhälftiger Teilung, so bei den Gattungen Sphaerophrya und Podophrya, während bei allen anderen Formen stets Knospung stattfindet, und zwar kann man folgende Arten der Knospung unterscheiden: einfache und multiple äußere Knospung und einfache und multiple innere Knospung. Die äußere Knospung ist die primitivere, aus welcher die innere hervorgegangen zu betrachten ist; in welcher Weise soll später erörtert werden. Meist liegt die Knospungszone in schräger Richtung; es bildet sich am vorderen Pol etwas seitlich Vakuole wandert mit und mündet nun in diese sogenannte Bruthöhle aus (Fig. 25 B), an deren Basalwand (ursprünglichem Apikalpol) die Knospe sich in der oben beschriebenen Weise entwickelt. Die multiple innere Knospung kann in drei verschiedenen Formen erfolgen: 1. durch sehr schnell aufeinanderfolgende einfache Knospung (Dendrosoma), 2. durch wiederholte Teilung der primären Knospe (Ophryodendron abietinum), 3. durch simultane Vielteilung (Trichophrya salparum (Fig. 24).

2b) Die Gestalt der Schwärmer ist im einfachsten Falle monaxon mit mehreren äquatorialen Wimperkränzen, also nach dem peritrichen Typus, wie bei Tokophrya (Fig.

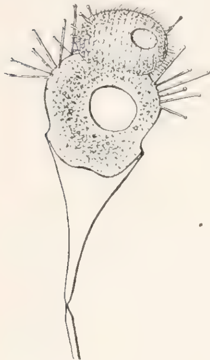


Fig. 23.

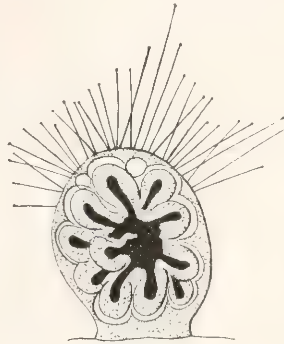


Fig. 24.

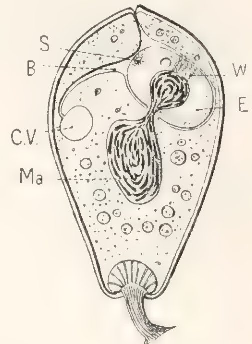


Fig. 25.

Fig. 23. Paracineta patula. Aeußere Knospung. Nach Collin 1912.
Fig. 24. Trichophyra salparum. Multiple innere Knospung. Nach Collin 1912.
Fig. 25. Tocophrya cyclopum var. actinostyla. Einfache innere Knospung, Tentakeln fortgelassen. B Bruthöhle, CV kontraktile Vakuole, E Embryo, Ma Makronucleus, S Saugnapf, W Wimperkränze. Nach Collin 1912.

eine Hervorwölbung, auf welcher Cilienreihen sichtbar werden; der Hauptkern, der sich hier wie bei der Teilung der Ciliaten erst kondensiert hat, tritt in diese Hervorwölbung ein und bald schnürt sich die ganze so entstandene, meist eiförmige Knospe (oder der Schwärmer) mit zahlreichen äquatorialen Cilienreihen ab (Metacineta mystacina, Paracineta patula, Fig. 23). In prinzipiell gleicher Art geht die multiple äußere Knospung vor sich, nur daß hier das ganze vordere Körperende sich in Knospen umwandelt (Ephelota gemmipara, Fig. 21b). — Die wurmförmigen Individuen der Ophryodendren (Fig. 30) und nahe verwandter Genera bilden sich gleichfalls durch äußere Knospung. Im systematischen Teil soll Näheres darüber bemerkt werden. — Die innere Knospung ist aus der äußeren dadurch entstanden zu denken, daß sich der apikale Pol nach innen einsenkt und so der Knospungspol nach innen verlegt wird. Auch die ursprünglich terminal mündende 25); am vorderen Pol wurden etwas seitlich einige steife Borsten gefunden, welche als rudimentäres Peristom angesprochen werden. Durch Biegung des Körpers wird die Anordnung der Cilienreihen schräg und die Gestalt bilateral symmetrisch. Die früher als holotrich beschriebenen Schwärmer sind als modifizierte peritriche mit sehr vermehrter Zahl der Cilienreihen aufzufassen. Sehr interessante weitere Modifikationen, z. B. solche, welche mit Trichodina viel Aehnlichkeit aufweisen, können hier aus Mangel an Raum keine Berücksichtigung finden; nur die sehr abweichend gebauten Schwärmer der Ephelota gemmipara seien noch erwähnt; sie haben etwa die Gestalt einer Kaffeebohne, sind hypotrich bewimpert mit 10 bis 15 konzentrisch angeordneten elliptischen Cilienreihen. Der Festheftungspol ist schon früh durch einen Saugnapf gekennzeichnet und fehlt nur den mit der ganzen Basalseite festsitzenden Formen. Er ist stets von strahlig differenziertem Plasma umgeben

(Fig. 25, S). Ueber die Orientierung der Knospe zum erwachsenen Tier gehen die Ansichten noch auseinander. Während man früher eine gleichsinnige Orientierung mit dem Mutterorganismus annahm, wird jetzt zum Teil angegeben, daß die Achse des Schwärmsprößlings senkrecht auf der des erwachsenen Tieres stehe, oder, daß die Achse des erwachsenen Tieres in dem Sprößling unter einem Winkel gebogen erscheine. Die Beurteilung ist dadurch erschwert, daß beim Uebergang in den festsitzenden Zustand, sowie bei Anlage der Tentakeln eine Verschiebung der Organe und dadurch eine Umordnung der Achse stattfindet.

Unter ungünstigen Verhältnissen (z. B. Häutung der Wirtstiere) gehen zuweilen ganze erwachsene Tiere in den Schwärmerzustand über; bei denen, welche äußere Knospen bilden, bleibt nur Stiel und Gehäuse zurück, der Plasmakörper verwandelt sich in einen Schwärmer; bei denen mit innerer Knospung geschieht es ganz in der Weise, in der sich auch normal Schwärmer bilden, nur geht der ganze Kern und Plasmakörper in den Schwärmer über (s. Fig. 26). Physiologisch

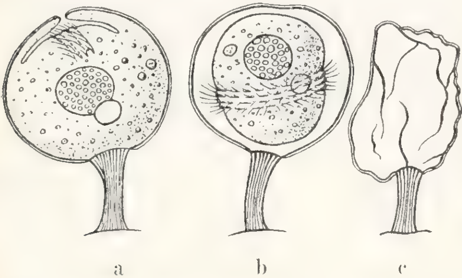


Fig. 26. Tokophrya cylopum. Vollständige Umbildung in einen Schwärmer. a Beginn der Abschnürung, b Schwärmer in der Mutterhülle, c verlassene Mutterhülle. Nach Collin 1912.

ist dieses Verhalten der Schwärmerbildung der Vorticellen zu vergleichen, wenn es auch morphologisch nicht ganz damit übereinstimmt.

2c) Konjugation. Trotzdem die Suctorien festsitzende Individuen sind, findet fast stets Verbindung zweier gleichgroßer erwachsener Individuen statt, die sich ganz wie bei den Ciliaten lateral oder apikal vereinigen, häufig durch Aussendung eines Plasmafortsatzes, der in verschiedener Weise entstehen kann. Das Resultat der Vereinigung kann entweder eine partielle Konjugation nach Art der meisten Ciliaten sein (Tokophrya [Discophrya] elongata, Acineta tuberosa und papillifera usw.); in diesem Falle werden die Plasmafortsätze nach der Befruchtung wieder eingezogen. Oder eine totale Konjugation, bei der sich das eine Tier von seinem Stiel loslöst und eine Verschmelzung der beiden Plasmakörper stattfindet, indem, soweit bekannt, von dem einen Tier die rechte, von dem anderen die linke Körperhälfte eingeschmolzen wird. Das Verhalten der Kerne bei der partiellen Konjugation ist nicht genügend bekannt; das Nähere über die totale Konjugation s. Figur 27. Im ganzen erinnert diese Konjugation sehr an die der Spiro-

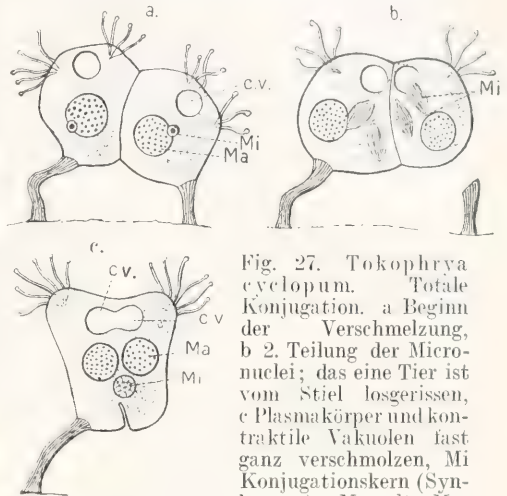
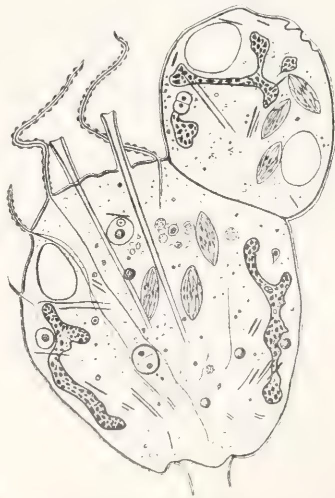


Fig. 27. Tokophrya cyclopum. Totale Konjugation. a Beginn der Verschmelzung, b 2. Teilung der Micronuclei; das eine Tier ist vom Stiel losgerissen, c Plasmakörper und kontraktile Vakuolen fast ganz verschmolzen, Mi Konjugationskern (Synkaryon), Ma alte Macronuclei. Nach Collin 1912. Etwas schematisiert.

chona (S. 447). — Verschmelzung ungleicher Individuen, sehr ähnlich der der Vorticelliden, wurde bei Ephelota gemmipara beobachtet (Fig. 28), doch ist bisher unbekannt, ob das kleinere Individuum einen Schwärmerzustand durchmacht wie bei diesen oder ob


Fig. 28. Ephelota gemmipara. Konjugationsstadium. Nach Collin 1912.

es sich nur von seinem Stiel losgerissen hat, wie oben beschrieben wurde. Ueber die Kernverhältnisse, insbesondere die Zahl der Teilungen vor der Kernverschmelzung, ist nichts Näheres bekannt. Das Verhalten des Makronukleus scheint im allgemeinen dem der Ciliaten zu entsprechen; bei Dendrocometes sollen die Makronuklei vorübergehend konjugieren, dann aber ebenso wie bei den übrigen Infusorien zugrunde gehen.

IV. Systematik der Infusorien (Ciliophora).

1. Unterklasse **Ciliata.**

Während ihres ganzen Lebens mit Cilien bedeckt (s. auch Einleitung S. 435), Zellmund vorhanden oder sekundär rückgebildet, Vermehrung durch Querteilung (abweichend Peritricha).

1. Ordnung. **Holotricha.**

Wimpern gleichartig ausgebildet, höchstens im Umkreise des Mundes etwas differenziert, aber nie Membranellenbildung, Verteilung der Wimpern verschiedenartig, entweder gleichmäßig über den Körper verteilt, oder nur auf die zum Teil sehr reduzierte Bauchseite beschränkt, oder als ein oder zwei gürtelförmige Wimperringe den sonst nackten Körper umziehend (Didinium).

1. Unterordnung. Holotricha gymnostomata. Mund gewöhnlich geschlossen, Schlund stets unbewimpert, aber häufig von stützenden Stäbchen (Trichiten oder Reusen) umgeben. — Die Kernverhältnisse sind in dieser Gruppe noch nicht völlig konstant; bei einigen Formen treten Nebenkerne nur vor und während der Konjugation auf; da vorerst nicht mit Sicherheit zu ersehen ist, wie weit primitive oder durch Parasitismus rückgebildete Verhältnisse vorliegen, scheint es geraten, vorerst bei der systematischen Einteilung darauf noch nicht Rücksicht zu nehmen. — Die einfachsten Formen, monaxon mit terminalem Mund (Ichthyophtirius, Trachelocerca, Enchelys), zuweilen pellikulare Hüllbildungen (Coleps, Fig. 2, Tiarina). Abgeplattete Formen mit Rüsselbildung (Loxodes, Trachelius, Fig. 9, Dileptus) bilden den Uebergang zu ventraler Verlagerung des Mundes (Nassula) und auf die Bauchseite beschränkte Bewimperung, mit der häufig eine wenigstens zeitweise kriechende Vorwärtsbewegung im Zusammenhang steht (Dysteria, Trochilia usw.).

2. Unterordnung. Holotricha trichostomata. Mund gewöhnlich offen, stets ventral. Schlund stets bewimpert oder mit undulierenden Membranen versehen, verschieden ausgebildet, zum Teil kurz grubenartig (Frontonia, Colpidium) oder länger röhrig (Paramäcium, Fig. 10, Urocentrum); Mund mehr oder weniger nach hinten verlagert (Cinetochilum, Isotricha). Bei einigen parasitischen Formen ist der Mund und Schlund ganz zurückgebildet, diese werden häufig als dritte Unterordnung zu der Gruppe der Astomata vereinigt (Anoplophrya, Hoplitophrya usw.) und dann Opalina wegen ihrer Fortpflanzung und ihrer sonstigen primitiven Organisationsverhältnisse an den Anfang der Holotrichen gestellt.

2. Ordnung. **Heterotricha.**

Mit stets wohl ausgebildeter, aus Membranellen zusammengesetzter adoraler Zone; der übrige Körper ist teils gleichmäßig bewimpert, teils ist die Bewimperung mehr oder weniger rückgebildet.

1. Heterotricha s. str. Körperbewimperung gut ausgebildet: Nyctotherus, Balantidium (Parasiten); Stentor (Fig. 8), Spirostomum (Süßwasser); Folliculina (Meer).

2. Tintinnoidea. Körperbewimperung meist noch an der ganzen Körperoberfläche entwickelt, Cilien sehr zart und kurz; leben in Gehäusen (s. diese), im Plankton des Süßwassers und vor allem des Meeres sehr verbreitet und artenreich.

3. Oligotricha s. str. Körperbewimperung rückgebildet oder doch nur auf bestimmte Zonen des Körpers beschränkt und zu Cirren oder membranellenartigen Gebilden verschmolzen. Strombidium (noch einige zerstreute Cilien auf der Körperoberfläche, Trichocysten in charakteristischer Anordnung), Halteria (mit unregelmäßig über den Körper verstreuten Borsten); ferner gehören hierher eine Anzahl sehr interessanter merkwürdig gestalteter Arten, welche parasitisch im Magen der Wiederkäuer leben: Ophryoscolex (mit einem hufeisenförmigen Membranellengürtel hinter dem Peristom), Entodinium (ohne Körperwimpern).

3. Ordnung. **Hypotricha.**

Körper dorsoventral, abgeplattet. Bauch flach, Rücken gewölbt. Das Peristomfeld liegt ventral in nahezu gleicher Ebene mit der Bauchfläche. Adorale Spirale linksgewunden, aus Membranellen bestehend, undulierende Membranen häufig, Schlund fehlt oft. — Die der Bewegung dienenden Wimpergebilde sind auf die Bauchseite beschränkt, vielfach zu Cirren umgebildet, die für die einzelnen Arten charakteristisch angeordnet sind. Auf dem Rücken Tastborsten. — Bei den primitivsten Formen (Peritromus) ist die Bauchbewimperung gleichmäßig; zunächst kommt es zur Differenzierung von Stirn- und Aftercirren (Urostyla, Epiclintes, Stichotricha) und ferner sondern sich die Bauchcirren von den Randcirren; welch letztere in Reihen angeordnet sind (Oxytricha, Stylonychia (Fig. 29). Randcirren bis auf einige

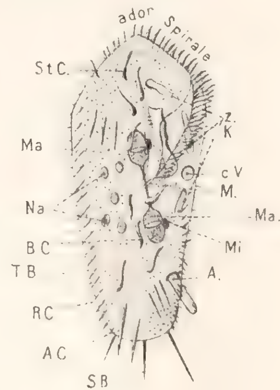


Fig. 29. Stylonychia. A After, cV kontraktile Vakuole, Ma Macronucleus, Mi Micronucleus, M Mund, Na Nahrungsvakuolen, AC Aftercirren, BC Bauchcirren, RC Randcirren, StC Stirncirren, SB Schwanzborsten, TB Tastborsten. Nach Bütschli 1910.

wenige reduziert, Aftercirren ansehnlich (Euplotes, Diophrys); völlige Reduktion der Randcirren (Aspidisca).

4. Ordnung. **Peritricha.**

Außer der Peristombewimperung nur ein bis mehrere hintere Wimperkränze verschiedener Ausbildung vorhanden, welche bei festsitzenden Formen rückgebildet sind und nur zur Zeit des Umherschwärmens zur Ausbildung kommen.

a) Adorale Spirale linksgewunden. Vorderende trichterförmig erweitert, am Innenrand des Trichters eine Wimperspirale; mit einfacher Haftscheibe festsitzend (Spirochona). — Adorale Spirale aus Cilien, Hinterende zur Haftscheibe verbreitert, die mit einem Haftring versehen und von mehreren undulierenden Membranen umgeben ist (Licnophora).

b) Adorale Spirale rechtsgewunden. Freibewegliche Formen (Urceolaridae). Hinterer Wimperkranz stets ausgebildet, zum Kriechen verwendet. Innerhalb desselben pellikularer Haftring verschiedenartiger Ausbildung. Ektoparasitisch auf Süßwasser- und Meerestieren, zuweilen auch endoparasitisch (Trichodina, Cyclochaeta).

Festsitzende Formen (Vorticellidae). Peristomscheibe von einer Verdickung des Körpers (Peristomrand) umgeben. Adorale Spirale aus zwei undulierenden Membranen gebildet.

1. Einfachste Formen: ohne Stiel oder Gehäuse mit Saugscheibe festsitzend (Scyphidia).

2. Gestielte Formen: mit kontraktilem Stiel. Einzellebend (Vorticella) oder koloniebildend: Carchesium (Stielfäden im neuen Teilsprößling werden bei der Teilung neugebildet, daher unverbunden, jedes Tier kontrahiert sich selbständig), Zoothamnium (Stielfäden durch dichotome Teilung in kontinuierlichem Zusammenhang, Kontraktion der ganzen Kolonie). — Stiel nicht kontraktil. Einzellebend (Rhabdostyla) oder koloniebildend: Epistylis, Ophrydium (Fig. 14) in Gallertgehäusen (s. diese, S. 443).

3. Gehäusebildende Formen, in Gehäusen verschiedenster Ausbildung (Cothurnia, Lagenophrys).

2. Unterklasse. **Suctoria** (Acinetina).

Nur im Larvenstadium bewimpert. Erwachsene Formen meist festsitzend, ohne Mund, Nahrungsaufnahme durch Saugtentakeln, Vermehrung durch Knospung, nur sehr selten durch Querteilung.

Während die früheren Systematiker ihre Einteilung zum größten Teil nur auf die Anatomie der erwachsenen Individuen aufbauen konnten, da die Fortpflanzung noch ganz ungenügend bekannt war, haben die neueren Ergebnisse es gestattet, die Art der Knospung und den Bau der Schwärmer bei der Aufstellung des Systems zu berücksichtigen. Doch sind erstens auch heut unsere diesbezüglichen Kenntnisse noch lückenhaft und zweitens gehen die Ansichten darüber, ob die äußere oder innere Knospung als primitive anzusehen ist, noch auseinander. Sicher scheint, daß die Organisationsverhältnisse der Schwärmer und der erwachsenen Formen sowie der Verlauf der Konjugation, soweit bekannt, viele Anklänge an die Peritrichen und insbesondere die kontraktilen Vorticelliden zeigen; ob dies nur Parallelerscheinungen etwa auf Grund gemeinsamer Abstammung von den Hypotrichen sind, ob sie auf eine direkte Deszendenz von den Peritrichen hinweisen, oder endlich zum Teil nur durch gleichartige biologische Verhältnisse erklärbar sind, scheint zurzeit nicht völlig sicher zu entscheiden. Der Mangel an Platz erlaubt nur einige besonders charakteristische Gruppen zu nennen.

Vermehrung durch Querteilung: Hypocoma mit hypotrichen Cilien und einem Tentakel (von Collin für eine im Larvenzustand verharrende, sich Ephelota anschließende Form gehalten).

Einfache äußere Knospung: Podophrya mit geknöpften Tentakeln auf der ganzen Körperoberfläche; teils frei, teils festsitzend. Sphaerophrya zum Teil parasitisch in Infusorien. Paracineta (Acineta) limbata, patula (Fig. 23) usw.

Multiple äußere Knospung: Ephelota gemmipara, mit Saug- und Greiftentakeln (Fig. 21a).

Einfache innere Knospung: Stets mit Gehäuse, Körper komprimiert mit 2 Tentakelbündeln: Acineta. 1 bis 4 Tentakelbüschel: Tocophrya quadripartita, Tocophrya cyclopum (Fig. 25 und 27) usw.; Tentakeln über das ganze Vorderende zerstreut: Tocophrya (Discophrya).

Multiple innere Knospung: Ohne Stiel und Gehäuse, Tentakeln auf kurzen Fortsätzen: Trichophrya (Fig. 24) (am Kiemendarm von Tunicaten), Tentakeln auf langen Fortsätzen: Dendrosoma, Fortsätze (Arme) verzweigt, am Ende eines jeden ein Tentakel: Dendrocometes. Dendrosomides (Gestalt an Dendrosoma erinnernd), Rhabdophrya und Ophryodendron (Fig. 30): ausgezeichnet durch das Auftreten

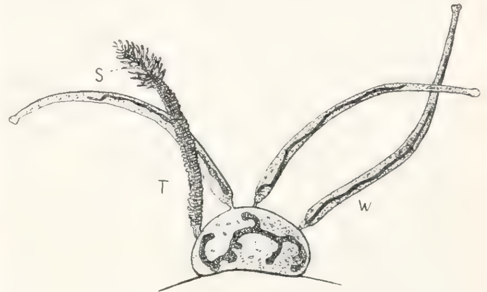


Fig. 30. Ophryodendron sertulariae. T Tentakelträger, W wurmförmiges Individuum. Nach Hamburger und v. Buddenbrock.

von wurmförmigen Individuen, welche durch äußere Knospung aus tentakeltragenden hervorgehen und sich auch selbst durch äußere Knospung vermehren; ferner gehen aus ihnen, sowie den tentakeltragenden, durch innere Knospung Schwärmer hervor, aus denen tentakeltragende Individuen entstehen sollen, doch wurde dies bisher nur bei den letzteren beobachtet. Bei Dendrosomides sollen die wurmförmigen sich in tentakeltragende Individuen umwandeln.

V. Biologie und geographische Verbreitung der Infusorien.

Die Infusorien sind Bewohner des Wassers und zwar naturgemäß vorzugsweise solchen Wassers, welches ihren Lebensmöglichkeiten am besten entspricht. Durch ihre Nahrung sind die meisten von ihnen auf Wasseransammlungen angewiesen, die verwesende Stoffe enthalten,

welche Bakterienentwickelung begünstigen, und es werden dann zuerst die von Bakterien lebenden Infusorien geeignete Lebensbedingungen finden; wenn diese sich reichlich vermehrt haben, sind die Vorbedingungen für das Erscheinen der ciliatenverzehrenden Formen gegeben und diese werden sich auf Kosten der ersteren ansiedeln. Derartige Lebensbedingungen finden sich in kleinen Tümpeln und vorübergehenden Wasseransammlungen mit verwesenden Tier- und Pflanzenresten. Die speziell im Schlamm solcher Gewässer lebenden Protozoen wurden von Lauterborn als „sapropelische Lebewelt" zusammengefaßt; eine große Zahl zum Teil neuer sehr interessanter Ciliaten wurden unter solchen Lebensbedingungen gefunden.

Auch in Dachrinnen und auf Moorwiesen, an stillen Buchten in Flußläufen und an der seichten Meeresküste zwischen Algen sind Infusorien verbreitet. Einige Gattungen besonders der Heterotrichen (die meisten Tintinnoideen, Folliculina usw.) und Peritrichen (Zoothamnium), sowie der Suctorien (Ephelota und Ophryodendron) finden sich nur im Meere und die Tintinnoideen speziell haben einen sehr wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Küsten- und Hochseeplanktons. Nicht alle im Wasser lebenden Infusorien schwimmen frei umher; einige von ihnen leben auf anderen Organismen: Tieren und Pflanzen; sie benutzen jedoch diese Wirte meist nur als Wohnort und schädigen sie nicht; teils sind sie festgewachsen, wie die Vorticelliden, die Suctorien usw., teils laufen sie auf ihnen umher, wie die auf Hydren lebenden Trichodinen und Oxytrichinen. Einige jedoch scheinen auch die Nahrung von ihren Wirten zu beziehen, so hat man z. B. die in Ophryodendren sich findenden Nesselkapseln als von den Hydroiden, auf denen sie leben, stammend, erkannt. — Die endoparasitischen Infu orien, welche sich in großer Verbreitung, besonders im Darm, bei fast allen Klassen des Tierreichs finden, sind, soweit bekannt, ihren Wirten nicht direkt schädlich, wenn sie auch zum Teil von ihren Körpersäften leben. Zu den wenigen pathogenen Formen gehört von Ektoparasiten: Ichthyophtirius multifiliis, welcher auf der Haut unserer Süßwasserfische weißliche Pusteln hervorruft, die den Tod der Fische herbeiführen können. Von Endoparasiten gehört das im Schwein harmlos parasitierende Balantidium coli hierher, welches gelegentlich in den Darm des Menschen gelangt und hier Geschwüre in der Darmwand hervorruft. — Auch die Infusorien selbst sind von Parasiten nicht verschont. Sehr merkwürdig ist das Vorkommen von Nematoden in dem im Darm von Hyrax capensis lebenden Ciliaten Picnothryx monocystoides. Das Vorkommen von parasitischen Suctorien in ciliaten Infusorien (Stylonychia, Paramäcium, Nassula, Stentor, Vorticella) ist auch von historischem Interesse, weil es zur Entstehung der Steinschen Acinetentheorie Veranlassung gab, die annahm, daß diese Suctorien (auch Acineten gen.) Embryonen der Ciliaten seien. — Pflanzliche Parasiten der Ciliaten und Suctorien sind die Chytridien, sowie stäbchenförmige Bakterien, die in Haupt- und Nebenkern von Paramäcium parasitieren.

Die geographische Verbreitung der Infusorien ist — wie jetzt wohl allgemein angenommen — eine kosmopolitische. Bis vor kurzem meinte man, daß die Verbreitung der Dauerzustände der Infusorien (Cysten) durch die Luft hierbei eine wesentliche Rolle spiele; die neuesten experimentellen Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß man diesen Faktor sehr überschätzt hat, da die Cysten sich stets auf einer festen Unterlage (organischen Zerfallsprodukten) bilden und zu schwer sind, um durch den Wind transportiert zu werden. Es scheinen daher hauptsächlich Wasservögel und Insekten für den Transport in Betracht zu kommen, wenn auch vorerst experimentell hierüber nichts ermittelt wurde.

Literatur. ***F. Blochmann***, *Die mikroskopische Tierwelt des Süßwassers. Abt. I Protozoa, Aufl. 2. Hamburg 1895.* — ***O. Bütschli***, *Protozoa. Abt. III Infusoria. Bronns Kl. u. Ordn. d. Tierr., Bd.* 1, *1887 bis 1889.* — ***Derselbe***, *Vorlesungen über vergleichende Anatomie, Lief. 1. Leipzig 1910.* — ***C. Cépede***, *Recherches sur les Infusoires astomes. Arch. Zool. exp. et gen. Ser. 5, Bd.* 3, *1910.* — ***E. Claparède et J. Lachmann***, *Études sur les Infusoires et les Rhizopodes. Genève 1858 bis 1861.* — ***B. Collin***, *Étude monographique sur les Acinétiens. II. Morphologie, Physiologie, Systematique. Arch. Zool. exp. et gen., Bd.* 51, *1912.* — ***F. Doflein***, *Lehrbuch der Protozoenkunde, Aufl. 3. Jena 1911.* — ***Chr. G. Ehrenberg***, *Die Infusionstierchen als vollkommene Organismen. Leipzig 1838.* — ***C. Hamburger und v. Buddenbrock***, *Nordische Ciliata. Nordische Suctoria. Nord. Plankton XIII. Kiel 1911 und 1913.* — ***H. S. Jennings***, *Das Verhalten der niederen Organismen. Uebersetzt v. E. Mangold. Leipzig 1910.* — ***Derselbe***, *The Effect of Conjugation in Paramaecium. Journ. Exp. Zool., Bd.* 14, *1913.* — ***W. S. Kent***, *A Manual of the Infusoria. London 1880 bis 1882.* — ***A. Lang***, *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere. 2. Lieferung Protozoa, 2. Aufl. Jena 1901.* — ***Derselbe***, *Handbuch der Morphologie, Bd.* I *Protozoa von Max Lühe. Lief. I. Jena 1913.* — ***E. Maupas***, *Le rajeunissement kariogamique chez les Ciliés. Arch. Zool. exp. et gen., Ser. II, Bd.* VII, *1889.* — ***O. F. Müller***, *Animalcula Infusoria fluviatilia et marina etc. Hafniae 1786.* — ***S. v. Prowazek***, *Einführung in die Physiologie der Einzelligen (Protozoen). Leipzig 1910.* — ***F. Stein***, *Der Organismus der Infusionstiere. Bd.* I *und* II, *1859 und 1867.*

Clara Hamburger.

Ingenhousz

Jan.

Geboren zu Breda in Holland am 8. Dezember 1730. Ueber sein Leben ist nur Lückenhaftes bekannt. Am 31. Dezember 1754 wurde er als Student in Leiden inskribiert. Er war dann als praktischer Arzt in Holland und England tätig. 1768 erhielt er einen Ruf nach Wien, um die Kinder der Kaiserin Maria Theresia zu impfen. Er erhielt dort für seine Dienste den Titel Hofrat und Leibarzt der kaiserlichen Familie. 1772 wurde er zum selben Zweck nach

Italien zum Erbprinzen von Toscana und seiner Schwester berufen. Nach Wien zurückgekehrt ergab er sich ganz wissenschaftlichen Arbeiten und stand allseits auch bei Kaiser Joseph in hoher Achtung. Nach einigen Jahren zog er nach Holland zurück, von wo er Frankreich und Deutschland besuchte. Im Jahre 1797 begab er sich nach England, um dortige Aerzte wegen seiner angegriffenen Gesundheit zu konsultieren und starb am 7. September 1799 in Bowoodpark nahe London. Er hat sich durch zahlreiche medizinische und naturwissenschaftliche Schriften verdient gemacht. Am berühmtesten wurde seine Entdeckung, daß die Pflanzen dauernd kohlensaures Gas abgeben, und daß nur die grünen Blätter und Triebe, und allein im Sonnen- oder hellen Tageslicht, Sauerstoff aushauchen. Er hat also, die Bemühungen Priestleys fortsetzend, die Kohlenstoffassimilation und die Atmung entdeckt und war sich der Getrenntheit beider Prozesse wohl bewußt. Schon in der ersten, dem Gaswechsel der Pflanzen gewidmeten Schrift „Experiment upon vegetables discovering their great power of purifying the common air in sunshine and of injuring it in the shade and at night“ (1779) hatte er, wie der Titel zeigt, die Bedingungen der Sauerstoffabscheidung im Gegensatz zu Priestley richtig erkannt, das Verständnis für den inneren Zusammenhang der Tatsachen war ihm aber erst seit Widerlegung der Phlogistontheorie durch Lavoisier möglich, wie er in seiner 1796 englisch erschienenen und 1798 auch deutsch veröffentlichten, von A. v. Humboldt eingeleiteten Schrift „Ueber die Ernährung der Pflanzen und Fruchtbarkeit des Bodens“ auseinandersetzte.

Literatur. *J. Wiesner, Jan Ingen-Housz. Sein Leben und sein Wirken. Wien 1905.*

W. Ruhland.

Insekten.

I. Die Klasse der Insekten. II. Morphologie und Physiologie. 1. Aeußere Erscheinung: a) Gliederung des Körpers. b) Kopf. c) Brust. d) Hinterleib. e) Entoskelett. f) Skulptur und Färbung der Haut. g) Lautapparate. h) Dimorphismus und Polymorphismus. 2. Innerer Bau: a) Leibeshöhle. b) Haut. c) Muskelsystem. d) Verdauungs- und Exkretionsorgane. e) Atmungsorgane. f) Kreislauforgane. g) Temperatur. h) Fettkörper, Oenocyten, Perikardialzellen. i) Leuchtorgane. k) Nervensystem. l) Sinnesorgane. m) Geschlechtsorgane. III. Fortpflanzung. 1. Keimzellen. 2. Begattung. 3. Parthenogenese. 4. Pädogenese. 5. Polyembryonie. 6. Eiablage. 7. Embryonalentwickelung. 8. Nachembryonale Entwickelung. IV. Biologie. V. Systematik. VI. Geographische Verbreitung.

I. Die Klasse der Insekten.

Die Insekten gehören dem großen Stamm der Arthropoden oder Gliederfüßler an. Die Arthropoden sind bilateral symmetrische Tiere, mit einem aus Chitin bestehenden Hautskelett, heteronom segmentiertem Körper und gegliederten Extremitäten. Sie zerfallen in drei Unterstämme: die Teleioceraten (oder Crustaceen, Branchiaten, Krebstiere), 2. die Cheliceraten (oder Arachnoideen, Spinnentiere), 3. die Ateloceraten (oder Tracheaten, Antennaten). Die letzteren umfassen die Tausendfüße s. lt. und die Insekten; sie sind den beiden anderen Unterstämmen gegenüber durch folgende Merkmale ausgezeichnet: Kopf mit einem Paar Fühler (nur ganz selten, bei den Proturen, fehlend) und mit drei Paaren Mundgliedmaßen. Körper in 2 oder 3 Regionen zerlegt. Atmung durch Tracheen. Mitteldarm ohne Leber. Exkretionsorgane in Ausstülpungen des Hinterdarmes (Malpighische Gefäße) bestehend. — Die Ateloceraten lassen sich in zwei Gruppen zerlegen, nämlich 1. die Progoneaten: die Auführwege der Geschlechtsdrüsen münden vorn am Rumpf, hinter dem 2. oder 3. Beinpaar, und 2. die Opisthogoneaten: die Ausführwege der Geschlechtsdrüsen münden hinten am Abdomen, vor dem Analsegment. Zu den Progoneaten gehören die Symphyla, Pauropoda und Diplopoda; zu den Opistogoneaten die Chilopoda und die Insecta (oder Hexapoda). Die Klassen der Chilopoden (Hundertfüße) und Insekten lassen sich folgendermaßen unterscheiden: bei den Chilopoden ist der Körper nur in zwei deutlich gesonderte Regionen (Kopf und Rumpf) geteilt und der Rumpf besitzt meist zahlreiche Segmente, die fast sämtlich mit gegliederten Extremitäten versehen sind; bei den Insekten ist der Körper stets in drei Regionen gesondert, Kopf, Brust (Thorax) und Hinterleib (Abdomen); der Thorax besitzt drei Paare gut ausgebildeter Bewegungsextremitäten, während das Abdomen meist der Extremitäten entbehrt.

II. Morphologie und Physiologie.

1. Aeußere Erscheinung. 1a) Gliederung des Körpers. Um die Gliederung des Insektenkörpers richtig zu beurteilen, müssen wir auf die embryonalen Anlagen zurückgreifen (Fig. 1). Danach haben wir zwei morphologisch verschiedene Elemente zu unterscheiden, nämlich einerseits das vor der Mundöffnung gelegene extremitätenlose Kopfstück oder Acron und das hinter der Afteröffnung gelegene ebenfalls extremitätenlose Schwanzstück oder Telson, und andererseits 19 zwischen diesen beiden gelegene homonome, mit je einem Paar Extremitäten versehene Segmente. Von diesen 19 Segmenten gehen 5 in die Bildung des Kopfes ein, 3 in die Bildung der Brust, während die restlichen 11 auf das Abdomen entfallen. Die

weitgehendsten Umbildungen erleiden die Kopfsegmente, indem sie teilweise ihre ursprüngliche Lage und Form verändern, und auch ihre Extremitäten teils stark umbilden, teils gänzlich verlieren. Die ersten zwei Segmente rücken vor resp. über die Mundöffnung, so daß nur noch drei Segmente (die Mandibel

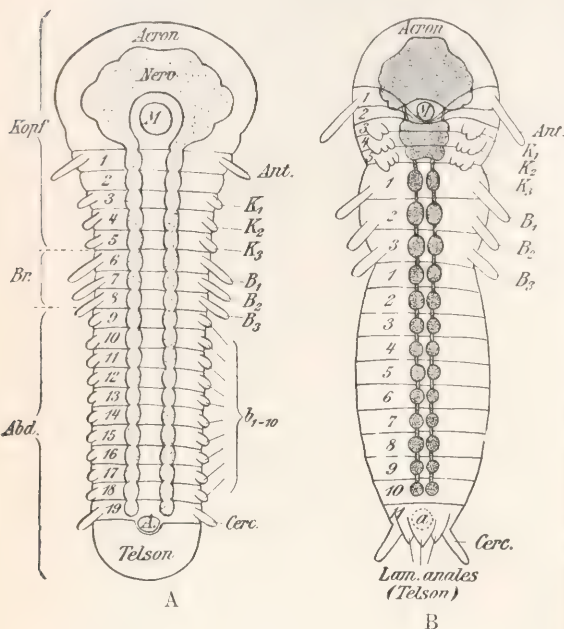


Fig. 1. Schematische Darstellung der embryonalen Segmentierung. A junges, B älteres Stadium. Zwischen Acron und Telson liegen 19 Segmente, von denen 5 auf den Kopf, 3 auf die Brust, und 11 auf das Abdomen entfallen. A(a) After, M Mund, Ant Fühler, K_{1-3} Kiefer 1 bis 3, B_{1-3} Brustbeine 1—3. Aus Escherich Forstinsekten.

und Maxillensegmente) hinter der Mundöffnung verbleiben. Die Brust läßt dagegen ihre Zusammensetzung aus drei Segmenten bei allen Insekten noch deutlich erkennen, sowohl an dem Vorhandensein der drei dazugehörigen Extremitäten (Beine) als auch an den Segmentgrenzen. Die Abdominalsegmente bleiben ebenfalls meist deutlich gegeneinander abgegrenzt, verlieren aber größtenteils ihre Extremitäten; nur das 11. Segment behält bei einer Reihe von Insekten gut ausgebildete Extremitäten in Form von langen fühler- oder zangenförmige Anhängen (Cerci) bei. Bei den meisten Insekten sind jedoch auch diese verloren, wie auch die Zahl der Abdominalsegmente mehr oder weniger reduziert wird.

1 b) Der Kopf. Der Kopf stellt eine starre, meist sehr kräftig chitinisierte Kapsel dar, welche zwei Oeffnungen besitzt: die ventral gelegene Mundöffnung und das auf der Hinterseite gelegene Hinterhauptsloch, durch welche die Speiseröhre, das Nervensystem usw. in den folgenden Brustabschnitt übertritt. Die Trennung des Hinterhauptsloches von der Mundöffnung wird durch eine Kehlplatte (Gula) und Teile der Unterlippe bewirkt. Bei niederen Insekten bleibt die Gula frei oder verschmilzt mit der Unterlippe, bei höheren bildet sie durch Vereinigung mit den Seitenteilen des Kopfes eine Brücke zwischen denselben. Trotz der engen Anlagerung resp. Verschmelzung der in die Kopfbildung eingegangenen Segmente läßt sich auch am fertigen Kopf die Zusammensetzung meist noch gut erkennen, und zwar an den Nähten, welche die Kopfkapsel in verschiedenen Richtungen durchziehen und dieselbe in mehrere Regionen teilen, von denen die dorsal und vorn gelegenen als Scheitel (Vertex), Stirn (Frons), Kopfschild (Clypeus) und Oberlippe (Labrum), die seitlich gelegenen als Wangen (Genae und Postgenae), und die hinten resp. ventral gelegenen als Hinterhaupt (Occiput) und Kehle (Gula) unterschieden werden (Fig. 2). Mitunter geht die

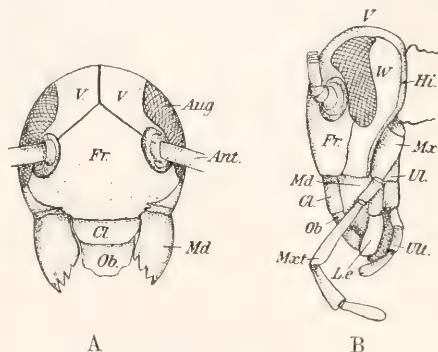


Fig. 2. Regionen der Kopfkapsel (Periplaneta), A von vorn, B von der Seite. — V Scheitel, Fr Stirne, Cl Clypeus, W Wange, Hi Hinterhaupt, Ob Oberlippe, Md Mandibel, Mx Maxille, Mxt Maxillartaster, Le Lobus externus, Ul Unterlippe, Ult Unterlippentaster, Oc Ocellen, Ant Fühler. Nach Berlese. Aus Escherich.

Teilung noch weiter, so daß man eine Vorder- und Hinterstirne (Prä- und Postfrons), ferner einen Ante- und Postclypeus, ein Ante- und Postlabrum unterscheiden kann. Am Labrum ist die Unterseite gewöhnlich durch eine faltenartige Bildung ausgezeichnet, die als Epipharynx bezeichnet wird. An der Bildung der Kopfkapsel nehmen auch die Augen teil, vor allem die Seitenaugen, die mitunter so groß werden können, daß der größte Teil des Kopfes von ihnen eingenommen wird (z. B. bei den Libellen, oder einigen Dipteren usw.), während die übrigen Regionen stark reduziert sind. Die Stellung

des Kopfes gegen den folgenden Körperabschnitt ist entweder so, daß die Mundgliedmaßen ventralwärts und die Stirne nach vorn (hypognath), oder so, daß die Mundgliedmaßen nach vorn und die Stirn dorsalwärts gerichtet ist (prognath).

Trotz seiner Zusammensetzung aus Acron und fünf Segmenten besitzt der Kopf nur vier Gliedmaßenpaare, von denen das vorderste, die Fühler oder Antennen, als Sinnesorgan dient, während die drei folgenden zur Ergreifung und Aneignung der Nahrung dienen und als Mundgliedmaßen bezeichnet werden. — Die Fühler liegen vor resp. über der Mundöffnung und sind entweder vor den Augen oder an der Innenseite derselben oder auch an der Außenseite gelenkig mit der Kopfkapsel verbunden. Bezüglich der Gliederung herrscht eine schier unerschöpfliche Mannigfaltigkeit, sowohl was die Zahl der Glieder, die von 2 bis 40 und mehr schwanken kann, betrifft, als auch deren Gestaltung. Die Glieder können entweder alle annähernd gleich sein (gleichartige Fühler) oder es können einzelne Glieder oder Gliedergruppen bedeutende Formabweichungen von den übrigen zeigen (ungleichartige Fühler). Im ersteren Fall kann man je nach der Ausbildung der einzelnen Glieder borstenförmige, fadenförmige, perlschnurförmige, gesägte, einfach und doppelt gekämmte oder gefiederte usw. unterscheiden. Bei den ungleichartigen handelt es sich meist um eine Verbreiterung der letzten Glieder (Keulenbildung) oder um eine Verlängerung des Grundgliedes, wodurch der Fühler in zwei Abschnitte, Schaft und Geißel, zerlegt wird. Manchmal sind auch die Endglieder stark reduziert und verschmälert, wie bei vielen Fliegen, bei denen die letzten Glieder zu einer Borste (Endborste) rückgebildet sind. Die Fühler sind in erster Linie Tast- und Geruchsorgan, doch können sie noch anderen Funktionen dienen, wie z. B. bei den sozialen Insekten zur gegenseitigen Verständigung, oder bei einigen Lepismatiden als Greiforgan usw.

Die Mundgliedmaßen zeigen entsprechend der ungeheuren Mannigfaltigkeit der Nahrung der Insekten eine große Verschiedengestaltigkeit; je nachdem die Nahrung fest oder flüssig ist, sind die Mundwerkzeuge zum Kauen, Lecken, Stechen und Saugen eingerichtet. So verschieden diese Typen erscheinen, so lassen sich doch überall die gleichen Komponenten nachweisen. Dem ursprünglichen Zustand am nächsten stehen die kauenden oder beißenden Mundwerkzeuge, indem bei ihnen die drei Extremitätenpaare des 3. bis 5. Kopfsegmentes noch unschwer zu erkennen sind (Fig. 3). Das vorderste Paar stellt die Vorderkiefer (auch Oberkiefer oder Mandibeln) dar, das darauffolgende die Mittelkiefer (auch Unterkiefer oder Maxillen) und das dritte Paar die Hinterkiefer (auch Unterlippe oder Labium). Die Vorderkiefer stellen einfache, ungegliederte, meist äußerst stark chitinisierte Gebilde dar, deren Innenrand gewöhnlich mit mehreren Zähnen bewaffnet ist. Die Form ist ungemein wechselnd, bei Raubinsekten z. B. meist lang und spitz, bei den Pflanzenfressern dagegen breit und kurz. Bei manchen Larven sind sie zum

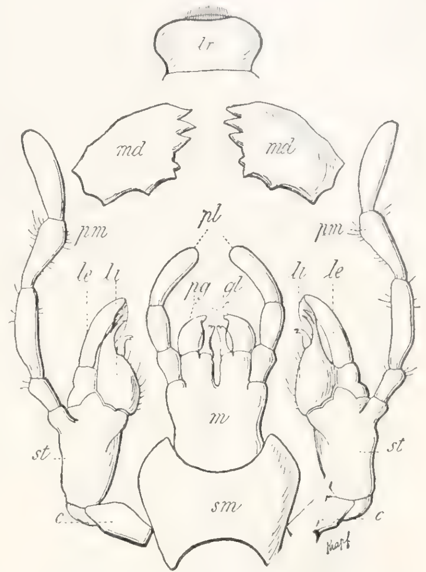


Fig. 3. Kauende Mundgliedmaßen der Schabe (Periplaneta orientalis). — lr Oberlippe, md Mandibeln, c Cardo, st Stipes, le und li Lobus externus und internus, pm (p) Palpus der Maxille (mx), sm Submentum, m Mentum, gl Glossen, pg Paraglossen, pl Palpus labialis der Unterlippe (la), hy Hypopharynx. Aus Hertwig.

Saugen eingerichtet, indem sie mit einem feinen Kanal versehen sind (Dytiscus, Lampyris). Die Vorderkiefer dienen in der Hauptsache zum Ergreifen und Zerreißen der Nahrung, doch finden sie auch zu anderen Zwecken Verwendung, wie zum Wohnungsbau, zur Brutpflege, Verteidigung usw. — Die Mittelkiefer, weit weniger kräftig als die Vorderkiefer ausgebildet, sind in mehrere Stücke gegliedert: die Angel (Cardo), den Stamm (Stipes), die beiden Laden (Lobus internus und externus) und die mehr (3 bis 5)-gliedrigen Taster. Die letzteren, bei denen die Beinnatur noch am deutlichsten erhalten ist, entsprechen allen auf die Coxa folgenden Beingliedern, während Angel und Stamm der Coxa, und die Laden Coxalanhängen homolog sind. Die innere Lade ist stets ungegliedert und an ihrem Innenrand mit Zähnen, Haaren oder Borsten besetzt, während die äußere zweigliedrig sein kann,

oder als Galea sich über die innere schützend legt. Die Funktion der Mittelkiefer besteht teils im Zerkleinern der Nahrung, teils in der Formung des Bissens, teils in der Aufsuchung und Prüfung der Nahrung (Taster) usw. — Die Hinterkiefer (Unterlippe) lassen dieselben Teile wie die Mittelkiefer erkennen, jedoch sind ihre beiderseitigen Stammstücke zu unpaaren Platten verwachsen, und zwar die beiden Cardines zu dem Submetum und die beiden Stipites zu dem Mentum. Meistens sind auch die beiden Innenladen verwachsen zu der unpaaren Zunge oder Glossa, während die paarig gebliebenen äußeren Laden als Nebenzungen oder Paraglossen bezeichnet werden. Die Taster der Unterlippe bestehen aus 1 bis 4 Gliedern oder können auch ganz fehlen. Die Unterlippe hat im allgemeinen die Bedeutung eines Hilfsorgans, welches dazu dient, ein Ausgleiten der Nahrungs-

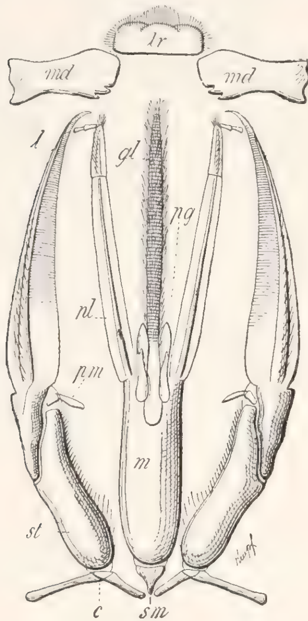


Fig. 4. Leckende Mundgliedmaßen der Hummel (Bombus terrestris). Bezeichnungen wie in Fig. 3. Aus Hertwig.

brocken, die von den beiden Kieferpaaren verarbeitet werden, zu verhindern. In manchen Fällen ist sie besonderen Funktionen angepaßt; bei Ameisengästen z. B. ist sie löffelförmig gestaltet zur Aufnahme von Futtersafttropfen, bei den Libellenlarven ist Mentum und Submentum stark verlängert und gelenkig miteinander verbunden, so daß sie als Fangarm verwendet werden kann. — Auf der Innenseite der Unterlippe, der Mundhöhle zugekehrt, liegt die Innenlippe oder Hypopharynx, welcher, in seiner Ausbildung sehr verschieden, bei manchen Insekten groß und in mehrere Stücke gegliedert ist, bei anderen dagegen klein, einfach, zapfenförmig oder auch ganz rückgebildet sein kann. Die Mundöffnung der kauenden Insekten wird also von folgenden Skelettstücken begrenzt: vorn resp. dorsal von der Oberlippe resp. dem Epipharynx, seitlich von den Mandibeln und den Mittelkiefern, und hinten resp. ventral von der Unterlippe resp. dem Hypopharynx. — Den kauenden Mundwerkzeugen am nächsten stehen die leckenden der Bienen und Hummeln (Fig. 4). Oberlippe und Mandibeln sind überhaupt nicht verändert, dagegen sind die beiden Maxillen (Mittelkiefer und Unterlippe) stark in die Länge gezogen; vor allem die Zunge, die durch Einrollen ihrer Ränder eine Rinne oder ein Rohr bildet. Die Nebenzungen sind wesentlich kürzer geblieben, dagegen sind wieder die Unterlippentaster sehr lang, deren ersten beiden Glieder beinahe die Länge der Zunge erreichen. Bei den Mittelkiefern sind vor allem die beiden zu einem lanzettförmigen Gebilde verwachsenen Laden mächtig verlängert, während die Taster stark rückgebildet sind. Von den Stammstücken sind nur die Stipites und das Mentum verlängert, während die Cardines und das Submentum ganz kleine Skelettstücke darstellen. — Weit mehr weichen die stechenden und saugenden Mundwerkzeuge der Dipteren (Stechmücken) von dem kauenden Typus ab (Fig. 5). Sie setzten sich in der Hauptsache aus folgenden Teilen zusammen: 1. den Stechborsten zum Verwunden, 2. dem Gleitrohr zur Führung der dünnen Stechborsten, 3. dem Saugrohr zur Hebung der aus der Wunde fließenden Flüssigkeit und 4. dem Speichelrohr zur Zuführung entzündungserregender Speichelsekrete zur Wunde. Die Stechborsten, 5 an der Zahl, entsprechenden Mandibeln, Maxillen und dem Hypopharynx, welch letzterer zugleich das Speichelrohr enthält; das Gleitrohr wird gebildet von der Unter- und Oberlippe, und das Saugrohr größtenteils von der Oberlippe in Verbindung mit dem Hypopharynx. Von den Tastern sind nur die Maxillen gut ausgebildet. — Einigermaßen ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Mundgliedmaßen der Schnabelkerfe, indem auch hier der meist gegliederte Rüssel (Gleitrohr) von der Ober- und Unterlippe gebildet wird. Dagegen sind nur 4 Stechborsten vorhanden, von denen die beiden äußeren den Mandibeln und die beiden inneren den Maxillen entsprechen. Letztere besitzen an ihrer Innenseite 2 Rinnen und legen sich so aneinander, daß zwei getrennte Röhren entstehen, das Saug- und das Speichelrohr. Die Taster sind fast ganz rückgebildet.

— Gänzlich verschieden davon ist der Saugrüssel der Schmetterlinge. Da die Schmetterlinge nur freiliegende Säfte aufsaugen, sind Stechborsten unnötig, und so stellt der Rüssel nur hier ein einfaches Rohr dar, bestehend aus den mächtig in die Länge gezogenen Innenladen der ersten Maxillen, die auf der Innenseite rinnenförmig ausgehöhlt, sich der Länge nach fest aneinanderlegen. Alle anderen Teile treten dagegen zurück: die Mandibeln sind zu unscheinbaren Höckern reduziert, Ober- und Unterlippe stellen nur noch kleine dreieckige Stücke dar,

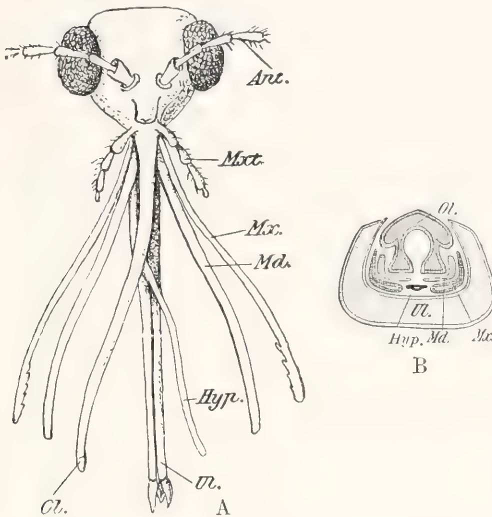


Fig. 5. A Kopf einer weiblichen Stechmücke mit auseinandergelegten Mundteilen. B vergrößerter Querschnitt durch die Mundteile. Ob Oberlippe, Ul Unterlippe, Hyp Hypopharynx, Mx Maxille, Mxt Maxillasaster, Md Mandibeln. Nach Nitsche. Aus Escherich.

welche die Lücken an der Rüsselbasis ausfüllen, und von den Tastern ist meist nur ein Paar gut entwickelt (entweder die Maxillar- oder die Labialtaster).

1c) Die Brust. Bei den meisten Insekten setzt sich die Brust aus drei Segmenten zusammen: Vorderbrust (Prothorax), Mittelbrust (Mesothorax) und Hinterbrust (Metathorax). Jedes Segment trägt ventral ein wohlausgebildetes Extremitätenpaar (Beine), außerdem kann die Mittel- und Hinterbrust dorsal je ein Paar Flügel besitzen. Jedes Segment stellt einen geschlossenen Ring dar, der aus einer dorsalen und ventralen Platte (Tergum und Sternum) und den diese verbindenden Weichen (Pleuren) gebildet wird. Zwischen den Pleuren und dem Sternum sind die Beine, zwischen den Pleuren und dem Tergum die Flügel gelenkig eingefügt. Meist treten an den einzelnen Segmentstücken sekundäre Teilungen auf, vor allem an den Terga des Meso- und Metathorax, was mit der daran sich anheftenden Flügelmuskulatur zusammenhängt. Wir können an jedem der genannten Terga nicht selten vier durch Nähte getrennte Regionen unterscheiden, die (von vorn nach hinten) als Präscutum, Scutum, Scutellum und Postscutellum bezeichnet werden. Auch die Pleuren zerfallen gewöhnlich in zwei durch eine deutliche Naht getrennt, hintereinander gelegene Stücke, das Episternum (vorn) und das Epimerum (hinten). Die Bauchplatten bleiben meist einheitlich. Bei manchen Insekten (Hymenopteren) tritt zu den drei typischen Brustsegmenten noch ein viertes, das sogenannte Mediansegment, welches dem ersten Hinterleibsring der anderen Insekten entspricht. Dasselbe tritt erst während der postembryonalen Entwickelung mit dem Metathorax in Verbindung, um den hinteren Abschluß der Brust zu bilden. — Die Brust steht ganz im Dienst der Bewegungsextremitäten. Wo diese gleichmäßig auf die Segmente verteilt sind, da sind die Segmente einander annähernd gleichgebaut (Lepisma, viele Larven usw.); wo jedoch einzelnen Paaren besondere Leistungen zufallen, sind auch die dazugehörigen Segmente besonders ausgebildet resp. vergrößert. Auch die Art der Verbindung der einzelnen Segmente ist davon deutlich abhängig und zwar in dem Sinne, daß die drei Brustringe um so inniger miteinander verwachsen, je mehr die Insekten von der Lauf- zur Flugbewegung übergehen.

Als Anhänge der Brust kommen in Betracht die Beine (echte Extremitäten) und die Flügel. Die Beine, normalerweise in drei Paaren vorhanden, sind in sechs hintereinandergelegene Abschnitte gegliedert: Hüfte (Coxa), Schenkelring (Trochanter), Schenkel (Femur), Schiene (Tibia), Fuß (Tarsus) und Klauenapparat (Prätarsus). Die Hüfte stellt die gelenkige Verbindung mit dem Brustskelett her; sie ist meist klein und größtenteils in der Gelenkpfanne verborgen, sie kann aber auch einen ansehnlichen Umfang annehmen und entweder plattenförmig zwischen den Sterna und Pleuren sich einfügen oder stielförmig vom Sternum abstehen. Bei gewissen primitiven Insekten (Machilis) tragen die Mittel- und Hinterhüften ziemlich große griffelförmige Anhänge, die als Hüftgriffel oder Styli bezeichnet werden. Der Schenkelring ist meist klein und einfach, nur bei einem Teil der Hymenopteren ist er zweigliedrig. Der Schenkel ist fast stets das größte und dickste Glied des Beines; enthält er doch auch die hauptsächlichste Beinmuskulatur. Die Schiene, deren Gelenkverbindung mit dem Schenkel als „Knie" bezeichnet wird, ist gewöhnlich weit schlanker und an ihrem Ende häufig mit einem oder

mehreren „Sporen“ bewaffnet, die mitunter in Verbindung mit einem Einschnitt auch als Putzapparat dienen können (bei Ameisen). Der Fuß ist in den meisten Fällen mehrgliedrig (drei- bis fünfgliedrig), nur selten eingliedrig (Collembolen, Cocciden ♂♂, Pediculiden). Der Prätarsus trägt eine bis zwei Krallen; zwischen ihnen sind oft verschieden geformte, lappenförmige Anhänge gelegen, die als Haftorgan zum Laufen auf glatten Flächen usw. dienen und als Empodium, Afterklaue, Haftläppchen, Onychium, Pulvillus usw. bezeichnet werden. Der großen Mannigfaltigkeit in der Verwendung entspricht die Mannigfaltigkeit der Form; dieselbe zeigt sich vor allem an den Vorderbeinen, die als Grabbeine (Maulwurfsgrille), Raubbeine (Gottesanbeterin), Putzbeine (Schmetterlinge), Haftbeine usw. ausgebildet sein können. Die Hinterbeine treten uns ebenfalls in verschiedener Gestalt entgegen, als Springbeine mit mächtig verdickten Schenkeln oder als Schwimmbeine mit verbreiterten und abgeflachten Gliedern oder als Sammelbeine usw.

Die meisten Insekten sind Sohlengänger, d. h. treten mit der Unterseite des Fußes auf, nur einige der niederen Insekten, sowie die echten Läuse und viele Larven stützen sich auf die Krallen. Die Fußunterseite ist oft mit einem dichten Haarbesatz versehen (Sohlenbildung), wodurch der Fuß besser an der Unterlage haftet; besondere glockenförmig erweiterte Hafthaare, die durch Muskelkraft an die Unterlage angepreßt werden können, sowie die schon genannten Afterklauen unterstützen jene Wirkung. Die Bewegungsweise der Beine beim Laufen geht in folgender Weise vor sich: Es wird zuerst das rechte Vorder- und Hinterbein zugleich mit dem linken Mittelbein vorgesetzt, und sodann während der Körper vorwärts gezogen resp. geschoben wird, das linke Vorder- und Hinterbein zugleich mit dem rechten Mittelbein. Das Insekt ruht also beim Laufen stets auf einem für das Körpergleichgewicht durchaus nötigen Dreieck, welches gebildet wird von dem Vorder- und Hinterbein der einen und dem Mittelbein der anderen Seite, während es die drei übrigen Beine hebt und nach vorn setzt. Bei Schwimmbewegungen werden die stark abgeplatteten Mittel- und Hinterbeine nach Art von Bootsrudern verwendet, indem sie bei der Bewegung nach hinten mit breiten Flächen dem Wasser zugekehrt werden, während sie bei der Zurückbewegung so gedreht werden, daß die schmale Kante das Wasser schneidet. Wo Springbewegungen vermittels der Beine ausgeführt werden — zum Springen können auch noch verschiedene andere Organe verwendet werden, wie Abdominalgriffel (Machilis), Sprunggabel (Collembolen), Mandibeln (Ameisen und Termiten) oder besondere Vorrichtungen an der Vorder- und Mittelbrust (Elateriden) usw. — geschieht dies in der Weise, daß die in der Ruhelage dem Schenkel dicht anliegenden Schienen durch plötzliche Kontraktion der mächtigen Streckmuskeln so kräftig gestreckt resp. gegen die Unterlage gestemmt werden, daß der Körper nach vorn und oben geschleudert wird.

Die **Flügel** stellen häutige, flächenhaft ausgebreitete, durch „Adern“ oder Rippen gesteifte Anhänge der Mittel- und Hinterbrust dar, welche rückenständig, zwischen Pleura und Tergum beweglich eingelenkt sind. Sie sind keine Extremitäten in morphologischem Sinne, sondern einfache Hautausstülpungen, die sich sekundär abgegliedert haben unter gleichzeitiger Ausbildung von Gelenken (das sind eine Reihe dorsaler und ventraler Gelenkstücke, von denen die dorsalen jedenfalls nur Abgliederungen der Hauptadern darstellen). Dieser Entstehung nach setzen sie sich aus einer oberen und unteren Chitinlamelle zusammen, die an den Flügelrändern ineinander übergehen und zwischen denen während der Bildung der Flügel die zellige Matrix liegt. Letztere schwindet bei den fertigen Flügeln wieder und die beiden Chitinlamellen legen sich dicht aneinander, so daß der sie trennende anfänglich auch von Blutflüssigkeit durchströmte Hohlraum stark reduziert wird, bis auf die in den „Adern“ zurückbleibenden Kanäle, welche als Bahnen für Nerven und Tracheen dienen. Ueber die phylogenetische Entstehung der Flügel sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen die bekannteste die Gegenbaursche ist, wonach die Hautausstülpungen ursprünglich der Atmung dienten und demnach die Flügel aus Tracheenkiemen hervorgegangen seien. Man ist jedoch heute davon abgekommen, zumal die Tracheenkiemen echten ventralen Extremitäten entsprechen sollen. Eine weitere mehrfach behandelte Frage ist die, ob bei den Urinsekten auch der Prothorax Flügel getragen hat. Nach den paläontologischen (Paläodictyopteren!) und entwickelungsgeschichtlichen (manche Termitenlarven tragen flügelähnliche Prothorakalanhänge) Befunden ist die Möglichkeit, daß drei Paar Flügel vorhanden waren, nicht ausgeschlossen. Die Form und Ausbildung der beiden Flügelpaare ist eine überaus mannigfaltige: entweder sind die Vorder- und Hinterflügel von gleicher häutiger Beschaffenheit, oder die Vorderflügel sind viel stärker chitinisiert und dienen dann als Schutzdecken der Hinterflügel (Flügeldecken oder Elytren). Bei den Wanzen ist nur der vordere Teil der Flügeldecken stärker chitinisiert, während der hintere dünnhäutig geblieben ist (Halbdecken oder Hemielytren). Wo die beiden Flügel-

paare gleich sind, dienen beide der Flugbewegung; wo Flügeldecken vorhanden sind, werden nur die letzteren zum Flug verwandt, während die Flügeldecken beim Flug meistens ruhig seitlich gespreizt gehalten werden als Balancierorgan. Wo beide Flügelpaare den Flug ausführen, sind Vorder- und Hinterflügel vielfach durch feine Häkchen (bei Hymenopteren) oder durch eine kräftige Borste, die vom Vorderrand der Hinterflügel ausgeht und in einen Haken des Vorderflügels eingreift (bei Schmetterlingen), derart miteinander verbunden, daß sie wie eine einheitliche Fläche wirken. Rückbildungen sind an den Flügeln nicht selten; meistens betreffen sie die Hinterflügel, die stark verkleinert oder ganz rudimentär oder zu Schwingkölbchen (Halteren) umgebildet sein können. Selten sind die Vorderflügel reduziert (Stylopiden); weit häufiger sind die beiden Flügelpaare rückgebildet und zwar entweder in beiden Geschlechtern (Bettwanze, Kleiderlaus, viele Höhlen-, Insel- und Hochgebirgsinsekten usw.) oder nur in dem einen Geschlecht (meistens bei den Weibchen: z. B. Leuchtkäfer, Frostspanner, Psychiden, Cocciden usw., ausnahmsweise beim Männchen: Anergates). Es können auch ein und dieselben Individuen zuerst geflügelt sein, und dann durch Abwerfen der Flügel flügellos werden, wie die Weibchen der Ameisen und die beiden Geschlechter der Termiten, die nach dem Hochzeitsflug sich der Flügel entledigen. — Bei den mit Flügeldecken versehenen Formen sind die Hinterflügel meistens so gefaltet, daß sie unter den kleineren Elytren Platz finden. Die Faltung geschieht der Länge und der Quere nach statt und zwar in um so ausgedehnterem Maße, je größer daß Mißverhältnis zwischen Flügeldecken und Hinterflügel ist (am meisten also bei den kurzflügligen Käfern und den Forficuliden). Das Einfalten und Entfalten geschieht rein automatisch (ohne Muskelwirkung) zugleich mit dem Zurücklegen und Ausspannen der Flügel. — Das Flügelgeäder, das zur Versteifung der Flügel dient, ist sehr verschieden. je nach den systematischen Kategorien, und findet daher in der Systematik reichliche Verwendung. Es besteht in der Hauptsache aus einer Anzahl von der Flügelwurzel ausgehenden Längsadern, die sich mehrfach verzweigen können und mehr oder weniger zahlreichen Queradern, welche die Längsadern und ihre Abkömmlinge miteinander in Verbindung bringen. Dadurch wird der Flügel in verschiedene Felder zerlegt, die als „Zellen“ bezeichnet werden. Die einzelnen Adern werden als Costal-, Subcostal-, Radial-, Median-, Cubital- und Analader unterschieden, ebenso die „Zellen“, die als Costal-, Cubitalzellen usw. bezeichnet werden (Fig. 6). Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die mannigfaltigen Bildungen des Flügelgeäders phylogenetisch voneinander abzuleiten, doch bis jetzt ohne völlig befriedigendes Resultat.

Außer den Flügeln kommt bei einigen Insektenordnungen an der Brust noch ein oder zwei Paar anderer dorsaler Anhänge vor, die Patagia und Tegulae. Erstere, die hauptsächlich den Schmetterlingen eigen, sind am Prothorax zwischen Rückenschild und Seitenteilen beweglich eingelenkt und stellen ein Paar flügelähnlicher Bildungen dar, die meist dicht mit Haaren und Schuppen besetzt sind. Die Tegulae sind kleine,

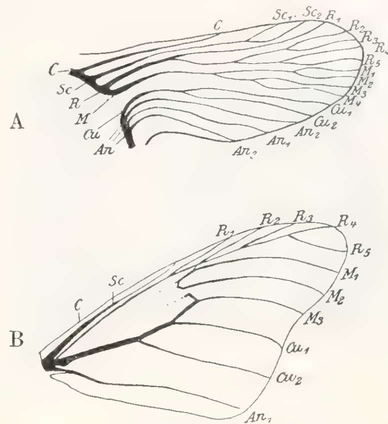


Fig. 6. Flügelgeäder. A Hypothetische Grundform, B Geäder eines Schmetterlings. C Costa. Sc Subcosta. R Radius. M Mediana. Cu Cubitus. An Analader. Nach Comstock und Needham.

muschelförmig gewölbte häutige Anhänge, welche am Mesothorax vor den Hinterflügeln eingelenkt sind, deren Wurzel bedeckend. Sie finden sich außer bei Schmetterlingen noch bei Trichopteren, Hymenopteren, Fulgoriden usw. Die Patagia dürfen nicht, wie es mehrfach geschehen, als Prothorakalflügel aufgefaßt werden, sondern sind vielmehr den Tegulae des Mesothorax gleichzusetzen.

Der Flug der Insekten wird ausgeführt durch die gleichzeitig erfolgenden schlagenden Bewegungen der Flügel der beiden Seiten. Da hierbei die Flügel beim Niederschlag einem größeren Widerstand begegnen als beim Aufschlag, so gewinnt der beim Niederschlag entstehende nach oben wirkende Rückstoß der Luft die Oberhand und das Insekt wird gehoben. Die Verschiedenheit des Luftwiderstandes wird bewirkt durch die verschiedene Einstellung der Flügelebenen beim Auf- und Niederschlag. Da nämlich die Vorderzone der Flügel durch eine stärkere Aderung viel mehr gesteift wird als die

Hinterzone, so wird beim Niederschlag der Hinterrand gegenüber dem Vorderrand gehoben, beim Aufschlag dagegen umgekehrt, was bei der gewöhnlichen schiefen Einstellung des fliegenden Insekts gegen die Ebene des Horizontes, eine Aenderung des Luftwiderstandes in obigem Sinne bedeutet. Eine Verkleinerung der Flugfläche bei Hebung der Flügel, wie bei den Vögeln und Fledermäusen, kommt bei den Insekten nicht vor. Hält man ein Insekt, etwa eine Wespe, fest, so daß sie ihre Flügel schwirrend bewegt, so beschreiben die Flügelspitzen die Figur einer 8, die sich bei der Vorwärtsbewegung des Insekts in eine Zickzacklinie mit kleinen Schleifen an den Wendepunkten auflöst (Fig. 7). Die Zahl der Flügelschläge richtet

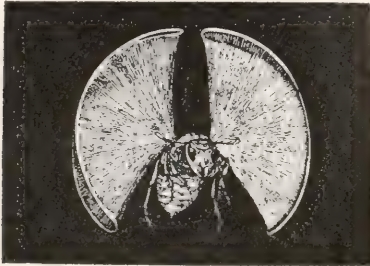


Fig. 7. Schema der Flügelbewegung einer Wespe. Nach Marey.

sich nach der Größe der Flugflächen und der Schnelligkeit des Fluges: ein langsam fliegender Weißling macht nur ca. neun Schläge in der Sekunde, Nachtschwärmer mit ihren viel kleineren schmalen Flügeln 70 bis 80. Noch größer ist die Zahl der Schläge bei der Biene (ca. 190), oder gar bei der Stubenfliege, bei der sie 330 beträgt. Die Bewegung der Flügel wird durch die im Meso- und Metathorax befindliche Muskulatur hervorgebracht. Bei den weitaus meisten Insekten wirken die Muskeln nicht direkt auf die Flügel, sondern nur indirekt durch Veränderung der Thoraxform. Längsmuskeln steigern bei der Kontraktion die Wölbung der Brust, während die dorsoventralen Muskeln die Rückenfläche herabziehen. Dadurch werden auch die mit dem Brustskelett verbundenen Flügel bewegt, und zwar bei der Wölbung gesenkt und bei der Abflachung gehoben. Die wenigen kleinen Muskeln, die an der Flügelbasis angreifen, dienen nur dazu, den Flügeln eine bestimmte Richtung zu geben. Nur bei gewissen Libellen kommen auch direkte Flugmuskeln vor, die an der Flügelbasis selbst angreifen, wodurch die Tiere in den Stand gesetzt sind, die beiden Flügelpaare unabhängig voneinander zu bewegen. Bei den Ameisenweibchen, die nach dem Hochzeitsflug ihre Flügel abwerfen, wird die überflüssig gewordene Muskulatur rückgebildet, resp. zur inneren Ernährung verwendet. Für die Bestimmung der Flugrichtung wird von den einen Insekten der Hinterleib als Steuer benutzt (Schmetterlinge, Hymenopteren usw.), von den anderen die Flügeldecken, die seitliche gespreizt gehalten werden (Käfer), während bei den Dipteren die kleinen, an Stelle der Hinterflügel stehenden Schwingkölbchen wahrscheinlich eine hervorragende Rolle bei der Steuerung spielen. Die Flugleistungen der Insekten sind zum Teil erstaunliche; manche Insekten können viele Hunderte von Kilometern durchfliegen (Schwärmer, Libellen, Wanderheuschrecken usw.), andere dagegen sind sehr schlechte Flieger, die nur kurze Strecken unsicher dahinflattern können (Schnarrheuschrecken). Die schnellsten Flieger sind wohl die großen Libellen, die selbst der flüchtigen Schwalbezu entkommen vermögen, also mindestens 15 m pro Sekunde zurücklegen; für einige Schwärmer ist ca. 6 m festgestellt, während die Stubenfliege nur ca. 1 ½ m pro Sekunde zurücklegt. Viele Tagfalter mit breiten Flügeln vermögen bei eingestelltem Flügelschlag einige Zeit dahinzuschweben, wobei die ausgebreiteten Flügel wie Papierdrachen wirken.

1d) Hinterleib. Der Hinterleib (Abdomen) beherbergt den größten Teil der Verdauungs- und Geschlechtsorgane. Dem wechselnden Ausdehnungsgrad derselben entsprechend, sind die Wände des Abdomens weit weniger starr als bei den vorigen Körperabschnitten, indem die einzelnen Segmenteplatten durch mehr oder weniger ausdehnungsfähigen Intersegmentalhäute voneinander getrennt sind. In die Bildung des Hinterleibes gehen elf echte Segmente und das Schwanzstück (Telson) ein. Die einzelnen Segmente bestehen wie bei der Brust aus Tergum, Sternum und Pleuren, in welch letzteren sich meist das Stigmenpaar vorfindet. Nicht selten gelangen in der Umgebung der Stigmen noch selbständige Chitinplättchen zur Ausbildung, die als Pleurite zu betrachten sind. Die Segmentplatten können stark chitinisiert und hart, oder aber auch weichhäutig sein, je nachdem das Abdomen schutzlos ist oder anderweitig geschützt ist (z. B. durch die Flügeldecken). Das Schwanzstück tritt gewöhnlich in Form von drei Platten auf, die Afterklappen oder Laminae anales, von denen die eine unpaare (Lamina supraanalis) dorsal, die beiden paarigen (Lamina subanales) lateroventral der Afteröffnung angelagert sind. Nur bei relativ wenigen Insekten (z. B. den Libellen) ist die ursprüngliche Zusammensetzung des Abdomens im Imagozustand noch zu erkennen. Gewöhnlich finden mehrfache Um- und Rückbildungen statt, so daß

äußerlich meist viel weniger, oft nur drei bis vier Segmente sichtbar sind. Bei vielen Insekten sind mehrere der letzten Segmente in die vorderen fernrohrartig eingestülpt, um bei Bedarf wieder ausgestülpt zu werden (Legeröhren der Schmetterlinge, Käfer usw.). Die Rückbildungen betreffen zunächst die Laminae anales und die letzten zwei oder drei Segmente (im Zusammenhang mit der Ausbildung der Genitalanhänge), sodann aber auch die vorderen Segmente, von denen nicht selten wenigstens die Sterna der ersten zwei Segmente in Wegfall kommen. Die Form des Abdomens kann recht verschieden sein: parallelseitig, stabförmig, oval, rund, nach hinten verbreitert, seitlich zusammengedrückt (komprimiert) oder flach (deprimiert). Es kann ferner mit seiner ganzen Breite der Brust angefügt sein (festsitzender Hinterleib), oder nur mit einem kleinen verschmälerten Teil seiner Vorderfläche (anhängender Hinterleib, z. B. bei den Wespen), oder mit den stielartig verdünnten ersten Segmenten (gestielter Hinterleib z. B. bei den Ameisen).

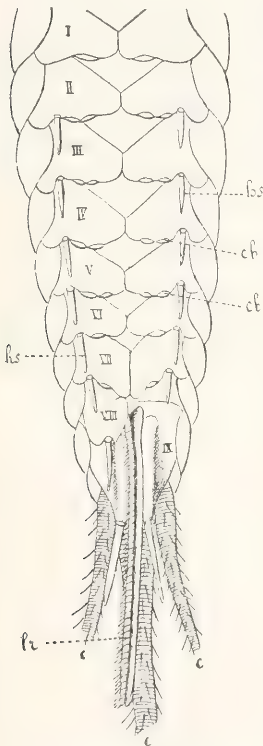


Fig. 8. Hinterleib von Machilis. Aus Lang.

Als Anhänge des Hinterleibes kommen in Betracht die Cerci (Raife), Stylopoden, Styli (Griffel) und Genitalanhänge. Die Cerci (Fig. 8c), die bei den Thysanuren, Orthopteren, Ephemeriden, Perliden usw. vorkommen, gehören der Anlage nach dem 11. Segment zu, können aber nach Rückbildung desselben an das 10. Segment sich anfügen. Sie stellen entweder lange gegliederte, fühlerähnliche Anhänge dar (Schwanzfäden der Thysanuren, Ephemeriden usw.) oder kräftige ungegliederte gegeneinander bewegliche Zangen (Forficuliden). Der manchen Insekten zukommende dritte Schwanzfaden entspricht dem lang ausgezogenen Tergum des 11. Segmentes. Die Stylopoden stellen reduzierte vollständige Extremitäten der vorderen Abdominalsegmente dar. Die Styli (Fig. 8hs) dagegen sind kurze eingliedrige Zapfen, die den oben erwähnten Hüftgriffeln an den Mittel- und Hinterbeinen (Machilis) morphologisch gleichwertig sind und an den in die Bildung der Abdominalsterna eingegangenen abgeflachten und verbreiterten Hüften sitzen. — Die Genitalanhänge treten im weiblichen Geschlecht als Legestachel oder Ovipositor auf, der dazu dient, die Eier in den Boden, oder parasitisch in Tiere oder in Pflanzen zu versenken. Gewöhnlich sind es sechs (oder vier) längere stabförmige Gebilde (dem 8. und 9. Segment angehörig), die den Ovipositor bilden, und zwar in der Weise, daß zwei die eigentlichen Bohrer oder Sägen bilden, zwei (mitunter verwachsen) die innere Scheide (Gleitrinne) und zwei die äußeren Scheidenklappen. Die Länge des Legeapparates kann sehr beträchtlich werden und sogar die Länge des ganzen Tieres überragen (Schlupfwespen). Bei manchen Hymenopteren bekommt der Legeapparat entweder neben der ursprünglichen Funktion oder auch ausschließlich (Arbeiter) die Bedeutung eines Giftstachels, indem der Ausfuhrgang einer Giftdrüse mit ihm in Verbindung tritt. Beim Männchen bestehen die Genitalanhänge aus dem unpaaren Penis und einem oder zwei zum 8. und 9. Segment gehörigen Paar Klappen (Parameren), die zu beiden Seiten desselben gelegen sind und meistens als Haltezangen dienen. Penis und Parameren zeigen die größte Mannigfaltigkeit in Form und Struktur, selbst bei nahverwandten Arten, weshalb diese Organe in der Systematik reiche Verwendung finden. Wahrscheinlich sind die Genitalanhänge auf echte Extremitäten zurückzuführen, wenngleich sie embryonal an einer anderen Stelle, nämlich unmittelbar neben der Mittellinie, entstehen. Möglicherweise verhalten sich aber die verschiedenen Insekten in dieser Beziehung verschieden.

1e) Entoskelett. Im Kopf sowohl als in der Brust ragen bei den meisten Insekten vom Hautskelett aus verschiedentliche Fortsätze in Form von Leisten, Stäben, Platten usw. ins Innere des Körpers hinein, die in ihrer Gesamtheit als Entoskelett bezeichnet werden. Sie entstehen meistens aus Einstülpungen der äußeren Haut und dienen in der Hauptsache als Ansatzstellen für die Muskeln und Stützen für die verschiedenen Organe. Im Kopf hat das Entoskelett — hier Tentorium genannt — mitunter einen recht komplizierten Bau. Es stellt ein Stützgerüst dar, von dessen mittlerer Platte je ein Paar Arme nach vorn, hinten und oben sich erstrecken; von diesen sind die vorderen und hinteren Einstülpungen der Kopfkapsel, während die Platte und die

oberen Arme von den vorderen Einstülpungen abzuleiten sind. Die Platte liegt zwischen dem Ober- und Unterschlundganglion, unter dem Oesophagus, welch letzterer zwischen den beiden Armen hindurchzieht. In der Brust handelt es sich um drei Gruppen von Entoskelettstücken: dorsale von den Terga entspringende plattenförmige Fortsätze (Entoterga oder Phragmen) und Randwülste, seitliche von den Pleuren entspringende zapfenförmige Fortsätze (Entopleura oder Apodemen), und ventrale von den Sterna entspringende Fortsätze (Entosterna oder Apophysen). Die letzteren sind gewöhnlich gabelförmig mit frei endenden Zinken, oder die Zinken sind oben umgebogen und einander genähert oder auch ganz geschlossen; sie dienen außer als Ansatzstellen für Muskeln vor allem dem Schutz der Ganglien, die meist zwischen den Zinken gelegen sind.

1f) Skulptur und Färbung der Haut. Die Chitincuticula, die den Abschluß des Insektenkörpers nach außen bewirkt, kann vom zartesten Häutchen bis zum dicken starren Panzer variieren; ebenso ist ihre Skulptur ungemein wechselnd: glatt, glänzend, matt, gerunzelt, genetzt, bedornt usw. Dazu kommt, daß die Cuticula meist noch mit Haaren oder Schuppen besetzt ist. Die ersteren sind allgemein verbreitet und es gibt wohl kein Insekt, welches der Haare völlig entbehrt. Allerdings ist die Behaarung oft nur sehr spärlich und nur auf einzelne Stellen beschränkt, andererseits kann sie auch so dicht werden, daß sie wie ein Pelz das ganze Tier umhüllt. Auch die Form der Haare kann recht verschieden sein, gedreht, gespalten, gekämmt, gefiedert, geknöpft, glockenförmig erweitert usw. Wie die Form, so ist auch die Funktion der Haare eine mannigfaltige, indem sie teils zur Uebermittelung äußerer Reize (Sinneshaare), teils zum Schutz, teils zum Sammeln von Blütenstaub (Sammelhaare), teils zum Putzen (Putzhaare) oder zum Anheften an andere Gegenstände dienen. Oft stehen sie auch im Dienste der Sekretion, wobei sie sogar kleine ballonartige Auftreibungen zeigen können, die als Sammelreservoire für die Sekrete dienen (Drüsen oder Gifthaare, Toxophore, Trichome). Bei manchen Wasserinsekten dient das Haarkleid dazu, Atemluft festzuhalten, bei Holzinsekten können die Haare zur Reinigung der Fraßgänge benützt werden usw. — Nicht so allgemein verbreitet sind die Schuppen, immerhin kommen auch sie bei einer großen Anzahl von Insekten vor, Schmetterlingen, verschiedenen Käfern und Dipteren, Apterygoten, Trichopteren usw. Wie die Haare, so zeigen auch die Schuppen eine große Mannigfaltigkeit; es gibt rechteckige, breite, schmale, dreieckige, runde, ovale Schuppen mit gerader, abgespitzter, ausgerandeter, gerundeter, mehrzackiger Spitze usw. Manche Schuppen sind haarähnlich, andere an der Spitze gefranst (Federbusch- oder Duftschuppen). Alle haben das gemeinsam, daß sie mit einem kleinen dünnen Stielchen mit der Cuticula verbunden sind (lockere Verbindung). Auch die Schuppen besitzen verschiedene Funktionen, in erster Linie geben sie dem Insekt Färbung und Zeichnung, sodann können sie zur Verdunstung aromatischer Sekrete zur Anziehung der Geschlechter dienen (Duftschuppen) usw. — Bei manchen Insekten ist die Cuticula von Wachsbildungen bedeckt, die aus besonderen Wachsdrüsen abgeschieden werden, und in Form von weißen Haaren, Fäden oder eines flaumartigen Ueberzugs auftreten (bei Blattläusen, Zikaden, Schildläusen usw.); sie dienen zweifellos zum Schutz.

Noch auffallender als die Skulptur ist die Färbung der Insekten. Sie ist entweder bedingt durch Farbstoffe (Pigmentfarben) oder durch Struktureigentümlichkeiten der Cuticula (Strukturfarben oder optische Farben); zu den ersteren gehören die roten, schwarzen, braunen und gelben Töne, zu den letzteren hauptsächlich die blauen und grünen. Die schönsten Farbeneffekte werden durch Kombination der Pigment- und Strukturfarben erreicht. Die Ursache der Färbung liegt entweder in der Haut selbst oder in ihren Anhängen (Schuppen oder Haaren); bei den Schmetterlingen sind es größtenteils die Schuppen, welche die Färbung bedingen, bei den Käfern liegt der Farbstoff gewöhnlich in der Cuticula oder in der Hypodermis. Bei manchen Rüsselkäfern (Lixus) beruht die Färbung auf farbigen Sekreten, die als puderartiger Belag die Haut bedecken; derselbe läßt sich leicht abstreifen, erneuert sich aber beim lebenden Tier in kurzer Zeit wieder. — Skulptur und Färbung dienen größtenteils dem Schutze des Tieres; gerade bei den Insekten sind die Beispiele von schützender Aehnlichkeit und Nachahmung sehr zahlreich und auffallend.

1g) Lautapparate. Viele Insekten können auch deutliche Laute erzeugen; dies geschieht meistens durch Aneinanderreiben zweier Teile des Chitinpanzers, von denen der eine eine fein gerillte Reibleiste, der andere eine scharfe Kante darstellt. Indem die erstere über die letztere hin und hergestrichen wird, entstehen jene bekannten Geräusche der Grillen, Heuschrecken usw. Der Sitz dieser Stridulationsorgane kann an den Flügeln, Beinen, Mundwerkzeugen, den Brust- oder Hinterleibssegmenten gelegen sein. Von der Zahl, Größe, Härte der Leisten und von dem Vorhandensein oder Fehlen besonderer Resonanzapparate hängt Höhe, Klangfarbe und Stärke des Tones ab.

Außer den Heuschrecken und Grillen besitzen auch viele Käfer, Hymenopteren, Wanzen und auch einige Schmetterlinge derartige Stridulationsapparate; selbst bei Larven und Puppen (Thecla) kommen solche vor. Neben den Stridulationstönen gibt es noch andere Arten von Tönen; so erzeugen manche Insekten durch Klopfen des Kopfes oder der Kiefer auf die Unterlage ein tickendes Geräusch (Anobium, Ameisen und Termiten); schnellfliegende Insekten bringen durch ihre Flügelschläge anhaltende Töne hervor (Fluglaute), die um so höher sind, je größer die Zahl der Flügelschläge ist: am höchsten bei den Fliegen, die ja auch die höchste Zahl der Flügelschläge erreichen (330), etwas tiefer die Bienen und Hummeln, noch tiefer die Schwärmer, die mit mehr oder weniger tiefem Brummen fliegen, und endlich die größeren Noctuiden, deren Flugton beinahe an das Unhörbare grenzt. Ganz besondere Lautapparate kommen den Singzikaden zu, nämlich ein Trommelapparat, der aus zwei paarig angeordneten Hohlräumen an der Basis des Abdomens bestehen, in denen sich eine trommelfellartige Membran, die durch Muskeln in Bewegung gesetzt wird, befindet.

1h) Dimorphismus und Polymorphismus. Sehr häufig ist bei den Insekten ein sexueller Dimorphismus. Die Unterschiede beziehen sich auf Gestalt, Färbung und Struktur usw. Bei vielen Schmetterlingen sind die Männchen weit bunter gefärbt als die Weibchen; vielfach sind die Weibchen merklich größer als die Männchen, (doch kommt auch das umgekehrte Verhältnis vor); große Differenzen bestehen ferner häufig im Bau der Fühler, indem die männlichen Fühler meist größer und komplizierter gebaut sind, als die weiblichen; oft besitzen die Männchen ansehnliche Kampforgane (z. B. Geweih des Hirschkäfers), die dem Weibchen fehlen, oder Klammerorgane zum Festhalten des Weibchens. Nicht selten sind in dem einen Geschlecht (meistens Weibchen) die Flügel verkümmert, während sie im anderen gut ausgebildet sind (Frostspanner, Psyche usw.). — Ein alternierender Polymorphismus findet sich nicht selten bei Insekten mit heterogenetischer Fortpflanzung wie bei den Gallwespen, bei denen nicht nur die aufeinanderfolgenden Generationen, sondern auch die von ihnen erzeugten Gallen verschieden sind. — Auch ein Saisondimorphismus kommt bei gewissen Insekten vor, vor allem bei Schmetterlingen, bei denen Winter- und Sommerformen oder Regen- und Trockenformen auftreten (z. B. Vanessa levana und prorsa). Man kann diese Formen auch künstlich durch Einwirkung von Hitze und Kälte, Trockenheit und Feuchtigkeit erzeugen. — Ein besonders auffallender Polymorphismus kommt endlich bei den sozialen Insekten vor, bei denen bis zehn verschiedene mitunter sehr stark voneinander abweichende Formen erscheinen können (vgl. auch den Artikel „Dimorphismus“).

2. Innerer Bau der Insekten. 2a) Leibeshöhle. Die Insekten besitzen eine einheitliche Leibeshöhle, welche keinerlei segmentale Kammerung erkennen läßt (Fig. 9). Dagegen wird sie im Hinterleib durch horizontale Septa, ein dorsales und ein ventrales, in drei übereinander gelegene Räume getrennt, von denen der Dorsalraum das Herz, der Ventralraum das Bauchmark und der Zentralraum den Darm und die Geschlechtsorgane beherbergt. Eine starke Einengung erfährt die Leibeshöhle in den Brustsegmenten, wo die kräftige Flugmuskulatur beinahe den ganzen Raum einnimmt. Außer den genannten Organen enthält die Leibeshöhle noch das Tracheensystem, welches in mehreren Längsstämmen und zahlreichen davon abgehenden, sich immer feiner verästelnden Zweigen den Körper durchziehen und alle Organe umspinnen. Dadurch werden die letzteren zugleich in ihrer Lage festgehalten. Der Raum zwischen den einzelnen Organen wird zum größten Teil ausgefüllt von den regellosen Zellballen des Fettkörpers.

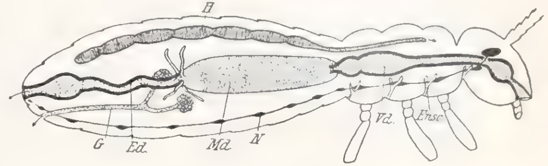


Fig. 9. Lage der Organe im Insektenkörper. H Herz, Vd, Md, Ed Vorder-, Mittel- und Hinterdarm, N Nervensystem, G Geschlechtsorgane, Ensc Endoskelett. Aus Escherich Forstinsekten.

2b) Haut. Die Haut der Insekten setzt sich zusammen aus der Cuticula, der Hypodermis und der Grundmembran (Membrana basilaris). An der Cuticula (aus Chitin, $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ bestehend) kann man eine äußere, vollkommen homogene (primäre Cuticula) und eine innere meist deutlich geschichtete Lage (sekundäre Cuticula) unterscheiden. Die unter der Cuticula liegende Hypodermis (auch chitinogene Schicht oder Matrix genannt) besteht aus einer einfachen Schichte polygonaler Epithelzellen. Unter den gewöhnlichen Zellen finden sich häufig auffallend große, welche nach innen weit hervorragen und auch nach außen einen Fortsatz in ein Haar oder eine Schuppe entsenden; es sind dies die Haar- oder Schuppen-

bildungszellen, denen die Haare und Schuppen ihre Entstehung verdanken. Beim fertigen ausgebildeten Insekt bildet sich die Hypodermis mehr weniger zurück. — Die Grundmembran (Membrana basilaris) ist eine äußerst feine, aus sternförmigen Zellen bestehende Haut, welche der Innenseite der Hypodermis anliegt und auch die großen Haarbildungszellen usw. überzieht.

Bei den meisten Insekten ist die Haut reichlich mit Drüsen durchsetzt und zwar sowohl einzelligen als vielzelligen. Die Drüsenzellen zeigen oft eine recht charakteristische Struktur, indem von der Ausfuhröffnung in der Cuticula ein feines kutukilares Röhrchen tief in das Zellplasma sich hineinsenkt, wo es in einem eigentümlichen radiär gestreiften Körper (Endblase) endet (Fig. 10).

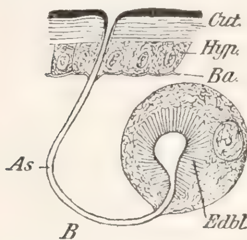


Fig. 10. Einzellige Hautdrüse. Cut Cuticula. Hyp Hypodermis. Ba Basalmembran. As Ausführröhrchen. Endbl Endblase. Nach Berlese.

Einzellige Drüsen finden sich allenthalben in den Flügeldecken, den Segmenten, den Beinen und Fühlern usw., einzeln zerstreut wie auch zu Gruppen vereinigt. Ausgeschieden werden von ihnen wachsartige Körper (zum Schutz gegen Nässe und Feinde), Schmiermittel für die Gelenke, Klebemittel zum Festheften, Geruchsstoffe zum Anziehen oder zur Abwehr. Bei den Wachsdrüsen der Honigbiene handelt es sich streng genommen nicht um einzellige Drüsen, sondern es beteiligen sich an der Sekretion ganze Strecken der Hypodermis der abdominalen Ventralplatten, deren Zellen sich von den gewöhnlichen Hypodermiszellen nur unwesentlich unterscheiden. — Noch mannigfaltiger als die einzelligen sind die vielzelligen Drüsen. Meist zerfallen dieselben in einen eigentlichen drüsigen Teil und den Ausfuhrkanal. Letzterer ist oft mit einer komplizierten Muskulatur und anderen Vorrichtungen (Gasrezipienten usw.) ausgerüstet, wodurch ein rasches explosionsartiges Ausstoßen der Sekrete usw. ermöglicht wird (Bombardierdrüsen). Bei manchen Insekten können die Drüsen handschuhfingerartig ausgestülpt werden (die roten Fingerdrüsen von Malachius oder die Pygidialdrüsen mancher Staphyliniden). Bei den Giftdrüsen der Bienen und Wespen steht der Ausfuhrgang mit einem Stachel in Verbindung, mit dessen Hilfe das Gift in den Körper des Feindes injiziert werden kann (über die Speichel- und Spinndrüsen siehe unten bei Darmkanal).

2c) Muskelsystem. An die Hypodermis schließt sich nach innen eine mehr oder weniger geschlossene Muskelschichte an. Dieselbe setzt sich aus einer großen Anzahl Einzelmuskeln zusammen (für eine Schmetterlingsraupe wurden nicht weniger als 2000 Einzelmuskeln berechnet), deren Anordnung segmental ist. Dies läßt sich am deutlichsten im Hinterleib sehen, wo die Segmentierung am wenigsten gestört ist: hier sind mehrere Längsmuskelzüge vorhanden, gewöhnlich zwei ventrale und zwei dorsale, deren jeder aus so vielen Einzelmuskeln besteht, als unverwachsene Segmente existieren; die Einzelmuskeln inserieren einerseits an der Segmentplatte, andererseits an der Intersegmentalhaut. Werden alle diese Längsmuskeln gleichzeitig kontrahiert, so resultiert eine Verkürzung des Abdomens; werden nur die dorsalen kontrahiert, so betrifft die Verkürzung nur den Rücken, was eine Aufbiegung des Abdomens zur Folge hat, ebenso wie die alleinige Kontraktion der ventralen Längsmuskeln ein Abwärtsbiegen des Hinterleibes bewirkt. Außer den Längsmuskeln kommen dem Abdomen auch noch transversale Muskeln zu, welche von der Bauch- zur Rückenplatte ziehen und durch deren Kontraktion das Abdomen von oben nach unten zusammengedrückt (und zugleich verlängert) wird; sie dienen vorzugsweise der Atmung, indem durch die Verengerung des Hinterleibes die Luft aus den Tracheen hinausgepreßt wird. Im Kopf und in der Brust ist von der ursprünglichen segmentalen Anordnung der Muskulatur wenig mehr zu merken, doch dürfte es sich auch hier nur um Modifikationen der segmentalen Muskeln handeln. Im Kopf steht die Muskulatur hauptsächlich im Dienste der Mundwerkzeuge und ist daher am stärksten bei den Insekten mit kauenden Mundgliedmaßen, am schwächsten bei den saugenden Insekten ausgebildet. In der Brust nehmen weitaus den größten Raum die Flugmuskeln ein, die meist indirekt durch Veränderung der Thoraxform wirken; mächtige (im Meso- und Metathorax) von den Sterna zu den Terga ziehende Vertikalmuskeln, die durch ihre Kontraktion den Thorax abflachen und ebenfalls kräftige längsverlaufende Muskeln, welche die Brust wölben. Neben den Flugmuskeln beherbergt die Brust noch eine ziemlich kräftig entwickelte Extremitätenmuskulatur, welche die Bewegungen der Beine gegen den Körperstamm bewirken. Die Bewegungen der einzelnen Beinglieder gegeneinander werden durch die in den Gliedern liegende Beinmuskulatur bewirkt; wir finden sowohl in der Coxa als im Femur und in der Tibia mehrere Muskelbündel, die teils als Strecker teils als Beuger dienen; nur der Tarsus entbehrt einer besonderen

Muskulatur, er wird nur von einer Sehne durchzogen.

Die Insektenmuskeln sind fast ausschließlich quergestreift, nur an einigen Organen (Darm, Herz) finden sich auch glatte Muskeln. Die Insertion der Muskeln findet meist mittels einer aus chitinösen Fasern zusammengesetzten Sehne direkt an der Cuticula statt. Die Kraftleistung der Insektenmuskeln ist eine sehr beträchtliche. Können doch die Insekten ein Vielfaches ihres eigenen Körpergewichts ziehen. Ein großer Laufkäfer kann das 17fache, eine Honigbiene das 20fache und ein Floh gar das 80fache des eigenen Gewichts schleppen.

2d) Verdauungs- und Exkretionsorgane. Der Insektendarm gliedert sich in drei ihrer Funktion und Entstehung nach verschiedene Abschnitte: Vorder-, Mittel- und Hinterdarm. Vorder- und Hinterdarm entstehen durch Einstülpung des Ektoderms, während der Mitteldarm aus dem Entoderm hervorgeht (siehe Fig. 9). Dementsprechend zeigen auch die beiden ersteren Abschnitte eine Cuticula (Intima), während der Mitteldarm einer solchen entbehrt. — Im Einklang mit der großen Verschiedenheit der Nahrungsaufnahme bei den Insekten zeigt auch der Darm eine schier unerschöpfliche Mannigfaltigkeit. Diese macht sich am meisten am Vorderdarm geltend, da derselbe am direktesten und unmittelbarsten von der Verschiedenartigkeit der Nahrungsaufnahme berührt wird. Wir können an ihm folgende Teile unterscheiden: Mundhöhle, Schlund oder Pharynx, Speiseröhre oder Oesophagus, Kropf und endlich Vor- oder Kaumagen (Fig. 11). Die Mundhöhle stellt den vordersten Abschnitt dar, welche von den oben beschriebenen Mundgliedmaßen begrenzt wird. Der darauffolgende Schlund zeichnet sich oft durch eine stark verdickte Cuticula und eine kräftige Muskulatur aus; letztere besteht sowohl aus Ringmuskeln als auch aus Radiärmuskeln, welche die Darmwand mit der Kopfwand verbinden und durch ihre Kontraktion eine Erweiterung des Schlundes bewirken. Besonders stark ist diese Schlundmuskulatur bei den saugenden Insekten ausgebildet, wo durch die abwechselnde Kontraktion der Ring- und Radiärmuskeln eine Pump- und Saugwirkung erzielt wird. — Die Speiseröhre stellt gewöhnlich ein einfaches, dünnwandiges Rohr mit nur schwacher Muskulatur und mehr weniger gefalteter Intima dar. — Der Kropf ist eine Erweiterung der Speiseröhre, die sich von dieser meist durch stärkere Faltelung der Intima und kräftigere Muskulatur unterscheidet. Der Übergang von der Speiseröhre zum Kropf ist entweder ein allmählicher, oder aber der Kropf erscheint als eine Ausstülpung der Speiseröhre, wobei er oft weit von dieser abgerückt und nur mit einem dünnen Stiel mit ihr verbunden ist. Letzteres trifft vor allem für saugende Insekten zu (Schmetterlinge), weshalb man den gestielten Kropf fälschlicherweise auch als „Saugmagen" bezeichnet hat. Bei manchen Insekten (Ameisen) kann der Kropf durch Anhäufung von Nahrung ungemein ausgedehnt werden, so daß durch ihn nicht nur der größte Teil des Hinterleibes ausgefüllt, sondern der letztere auch noch mächtig kugelförmig aufgetrieben werden kann (z. B. bei den Honigameisen, bei denen die Kröpfe einzelner Individuen als Sammeltöpfe zum Aufspeichern von Honig benützt werden). — Der Vor- oder Kaumagen (auch Pumpmagen, Zwischendarm oder Ventiltrichter usw. genannt) ist durch die Stärke der Intima, die gewöhnlich mit zahlreichen Zähnen, Borsten usw. besetzte Falten bildet, und durch eine kräftige Muskulatur ausgezeichnet. Die meist sehr regelmäßige Anordnung der Falten zeigt je nach den Familien, Gattungen usw. deutliche Verschiedenheiten, so daß man den Bau des Kaumagens auch in der Systematik

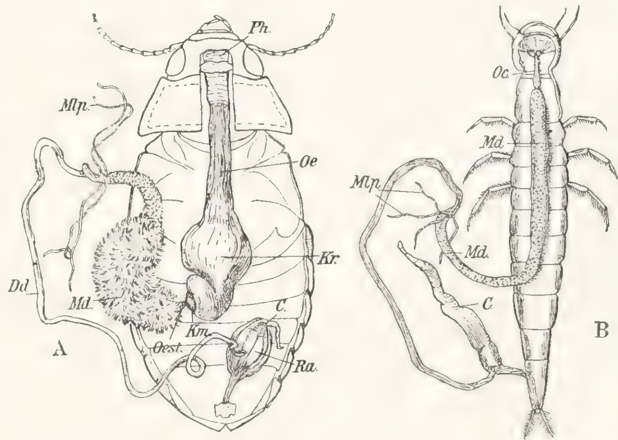


Fig. 11. Darmkanal des Gelbrandkäfers (Dytiscus). A von der Imago. B Larve. Ph Pharynx. Oe Oesophagus. Oest Oesophagusstiel. Kr Kropf. Km Kaumagen. Md Mitteldarm. Dd Dünndarm. Ra Rectalampulle. C Coecum. Mlp Malpighische Gefäße. Nach Rungius. Aus Escherich.

verwendet. Die Funktion des Kaumagens scheint eine verschiedene zu sein: die Nahrung zu zerkleinern, als Reusenapparat zu dienen, die Nahrung vom Kropf in den Magen zu pumpen usw. Auf den Kaumagen folgt gewöhnlich noch ein dünnerer Abschnitt, welcher die Verbindung zwischen jenem und dem Mitteldarm herstellt, und oft mehr oder weniger tief in den Mitteldarm hineinragt (Rüssel, Appendix vermiformis usw.). Das hintere Ende dieses Abschnittes bildet oft zugleich einen Verschlußapparat (Valvula cardiaca). — Im Anschluß an den Vorderdarm sind die Speicheldrüsen zu erwähnen, da sie ihm wenigstens physiologisch zugehören. Speicheldrüsen kommen den meisten Insekten in ein bis drei Paaren zu (durch sekundäre Teilungen kann die Zahl noch wesentlich erhöht werden), die an der Basis der Mundgliedmaßen ausmünden und daher auch als Mandibular-, Maxillar- und Labialdrüsen unterschieden werden. Oft sind es einfache oder verzweigte Schläuche, länger als der ganze Körper, oft kleinere oder größere Drüsenpakete. Die Labialdrüsen besitzen gewöhnlich einen unpaaren Ausführweg (Speichelgang) und sind nur in ihrem drüsigen Teil paarig; sie spielen bei vielen Larven (Schmetterlingen, Hymenopteren, Phryganiden) die Rolle von Spinndrüsen zur Erzeugung von Fäden, die entweder zur Verfertigung von Schutzhüllen (Kokons), oder zum Herablassen von erhöhten Sitzen dienen. Junge Nonnenraupen z. B. lassen sich bei der geringsten Beunruhigung von den höchsten Baumgipfeln an den feinen Spinnfäden herab. Auch zum festeren Halt und überhaupt Unterstützung beim Laufen spinnen viele Raupen Fäden: die nur unzureichende lokomotorische Extremitäten besitzenden Lyda-Larven (Blattwespen) spinnen sich eine Laufröhre, in der sie leicht und rasch auf und ab sich schlängeln, während sie außerhalb der Gespinnströhre sich nur sehr unbeholfen fortbewegen können. — Der Mitteldarm zeigt entsprechend der einheitlicheren Funktion geringere Differenzierungen als der Vorderdarm. Er stellt ein mehr weniger weites Rohr von verschiedener Länge dar, dessen Außenseite vielfach mit Zotten und fingerförmigen Anhängen (Drüsen) besetzt ist. Die Epithelzellen des Mitteldarmes, die die verdauenden Sekrete zu liefern haben, sind meist hohe Zylinderzellen, die an ihren inneren Enden mit einem Stäbchensaum versehen sind. Die Zellschicht ist übrigens sehr verschieden, nicht nur je nach der Art, sondern auch bei den verschiedenen Entwickelungsstadien; ja sogar bei demselben Stadium kann das Epithel recht verschieden erscheinen, je nach dem jeweiligen Stand der Verdauung. Denn meistens hat die Sekretion der Verdauungssäfte eine relativ rasche Zerstörung der Zellen zur Folge. Bei manchen Insekten wird dabei die ganze Zellschicht alle paar Tage in Zusammenhang abgeworfen (Hydrophilus), bei anderen geht die Zellabstoßung partiell und allmählich, dafür aber ununterbrochen vor sich. Der Ersatz geht von Regenerations- oder Kryptenzellen aus, die entweder als kleine Nester zerstreut unter dem Epithel oder am Grunde der ausgestülpten Zellschläuche (Zotten) liegen. Die dünne Muskelschichte des Mitteldarmes besteht sowohl aus Rings- und Längsmuskeln. — Der Hinterdarm läßt zwei differente Abschnitte unterscheiden, den Dünn- und den Mast- oder Enddarm (auch Rektum oder Kotblase). Der Anfang des Hinterdarms ist durch die hier entspringenden Malpighischen Gefäße stets gut gekennzeichnet. Der Dünndarm ist gewöhnlich der längere Teil und zeigt meist einen mehr weniger gewundenen Verlauf; er beginnt mit dem Pylorus (Valvula pyloricae), welcher die Beförderung des Darminhaltes vom Mittel- zum Enddarm regelt. Die Epithelzellen sind gewöhnlich ziemlich hochzylindrisch und zeigen mitunter eine besondere Struktur; an ihren inneren Enden sind sie mit einer Chitincuticula, die mit verschiedenen Zähnen, Borsten usw. bewaffnet ist, überzogen. Der Enddarm (Rektum) ist durch die starke Erweiterung deutlich vom Dünndarm abgesetzt; auch im geweblichen Aufbau unterscheidet er sich von dem vorhergehenden Abschnitt: die Zellschicht tritt gegenüber der starken Intima in den Hintergrund, nur an einigen Stellen bleiben Streifen von hohen Epithelzellen bestehen, welche als Längswülste (Rektaldrüsen) in das Lumen vorragen. Die Muskulatur des Rektums ist wesentlich kräftiger als beim Dünndarn und besteht aus einer Anzahl Längsmuskelbündel und einer Ringmuskulatur, die in der Afterregion als Sphinkter wirkt. Verschiedentlich besitzt das Rektum eine blindsackartige Ausstülpung von mitunter großer Länge (z. B. Dytiscuslarve).

Die Länge des gesamten Darmkanals ist sehr wechselnd und hängt in erster Linie von der Ernährungsweise ab: Pflanzenfresser haben im allgemeinen einen viel längeren Darm als Fleischfresser. Doch trifft dies nicht ausnahmslos zu, indem z. B. der pflanzenfressende Hydrophilus einen (relativ) kürzeren Darm als der karnivore Dytiscus besitzt. Hierfür läßt sich vielleicht die größere Lebensenergie des Dytiscus, die einen rascheren Verbrauch der Körpersubstanzen bedingt, als Erklärung anführen. Bei manchen Insekten treten starke Reduktionen einzelner Darmabschnitte ein. So ist z. B. bei den kurzlebigen Ephemeriden, die als Imago keine Nahrung zu sich nehmen,

der Vorderdarm verkümmert resp. unpassierbar, und bei den Bienenlarven, die sehr konzentrierte Nahrung, die fast restlos verdaut wird, erhalten, ist der Hinterdarm funktionslos, d. h. ohne Verbindung mit dem Mitteldarm; eine solche wird erst während der Verwandlung zur Imago hergestellt, worauf die wenig unverdauten Reste nach außen entleert werden.

Die Verdauungsvorgänge setzen bereits in der Mundhöhle ein, wo durch Speichelsekrete Stärke in Zucker verwandelt wird. Im Kropf und Vormagen setzt sich dieser Vorgang weiter fort, und daneben beginnt bei den Fleischfressern die Verdauung des Eiweißes (Peptonisierung), wozu die nötigen Fermente aus dem Mitteldarm geliefert werden. Die Verflüssigung der Nahrung im Kropf nimmt längere Zeit in Anspruch; die ersten verflüssigten Bestandteile treten bei Dytiscus nach ca. 1 Stunde in den Mitteldarm ein und erst nach ca. 20 Stunden ist der Kropf ziemlich geleert. Wo ein Kaumagen vorhanden ist, wird die Nahrung weiter zerkleinert, zerrieben und mit Magensaft durchknetet, um dann in den Mitteldarm abgepreßt zu werden. Im Mitteldarm treten eiweißverdauende, stärkelösende und fettzersetzende Fermente auf. Merkwürdigerweise fehlt ein zelluloselösendes Mittel, so daß also nur der Inhalt derjenigen Blattzellen verdaut werden kann, die beim Kauen der Blätter angeschnitten und eröffnet sind. Daher enthält der Kot der blattfressenden Raupen zahlreiche noch völlig unverdaute Blattstückchen, und daher besteht auch ein im Verhältnis der Größe resp. des Wachstums der Raupen außerordentlicher Futterverbrauch. Im Mitteldarm findet übrigens nicht nur die Verdauung, sondern auch die Resorption statt, so daß also dieselben Zellen recht verschiedene Funktionen zu erfüllen haben (vielleicht hängt damit auch ihr stetiger Zerfall zusammen). Die Resorption scheint übrigens auch noch im Anfangsteil des Dünndarms stattzuhaben, wofür seine respektable Länge und die hohen Epithelzellen sprechen. Bei einigen Insekten findet die Verdauung resp. Vorverdauung außerhalb des Körpers statt (extraintestinale Verdauung), wie z. B. bei der Dytiscuslarve, die ihre mit einem Kanal versehenen Mandibeln in das Opfer einbohrt, und dann aus der Kanalmündung Verdauungssaft austreten läßt, der das Fleisch auflöst. Ähnliche Vorgänge spielen sich auch bei den anderen mit Saugmandibeln ausgestatteten Insektenlarven (Leuchtkäfer, Florfliege) ab. Auch bei einem ausgesprochen kauenden Insekt, wie dem Goldlaufkäfer, kommt eine extraintestinale Verdauung vor. Dieser Käfer versenkt seinen Kopf in das Fleisch, und läßt einen braunen fermenthaltigen Saft aus dem Mund austreten, der das Fleisch in kurzer Zeit auflöst (nach Jordan dauerte die Auflösung eines Stückchen Fleisches von 1 cm Länge und ½ cm Dicke 3 Stunden und 15 Minuten.

Als Exkretionsorgane (Harngefäße) funktionieren schlauchartige Ausstülpungen des Hinterdarmes (Fig. 11 Mlp), die am vordersten Ende desselben entspringen und die als Malpighische Gefäße bezeichnet werden (nur selten fehlen dieselben). Sie bestehen aus einer einfachen Zellwand mit großen oft deutlich abgegrenzten Zellen, deren Kerne meist recht unregelmäßig geformt (mitunter verzweigt) sind. Eine chitinöse Intima fehlt oder ist nur äußerst zart entwickelt. Ihre Form ist meist zylindrisch, doch kommen auch keulenförmige (Phora) oder geweihartig verzweigte Gefäße vor. Ihre Zahl kann nur wenig betragen (vier bis sechs, wie bei den Schmetterlingen und Käfern), kann aber auch bis auf 100 und mehr steigen (Orthopteren, Bienen, Wespen usw.), im letzteren Fall sind sie oft büschelförmig vereinigt und münden mit einem gemeinsamen Endgang in den Hinterdarm. Bei manchen Insekten zeigen die Malpighischen Gefäße untereinander deutliche Verschiedenheiten, so haben die Borkenkäfer zwei dünnere und zwei dickere Gefäße, oder bei anderen Käfern (Antrenus) tritt ein Teil der Gefäße mit ihren Enden mit dem Darm in feste Verbindung, während die übrigen frei endigen. Wenn die Malpighischen Gefäße auch in erster Linie als Exkretionsorgane dienen (in ihren Ausscheidungen läßt sich stets reichlich Harnsäure nachweisen, außerdem finden sich noch in ihnen Kristalle von oxalsaurem Kalk und Taurin, ferner Kugeln von Leucin usw.), — so können sie doch auch noch zu anderen Funktionen verwendet werden, wie z. B. zum Spinnen (Neuropteren); wo die Enden der Gefäße in die Darmwand eindringen, sollen sie auch eine resorbierende Funktion besitzen.

2e) Atmungsorgane. Die Insekten atmen durch Tracheen, das sind Luftröhren, welche den ganzen Körper durchziehen — bei immer feiner werdender Verzweigung alle Organe umspinnend und zu allen Zellen gelangend, — und gewöhnlich durch paarige segmental angeordnete Oeffnungen (Stigmen) mit der Außenwelt in Verbindung stehen. So wird der Sauerstoff direkt und unmittelbar den Geweben zugeführt und ebenso die Kohlensäure direkt (d. h. ohne Vermittelung des Blutes) ausgeführt. Die Tracheen stellen Einstülpungen der Körperwand dar und so ist ihre Innenseite von einer Chitincuticula ausgekleidet. Letztere ist dadurch besonders charakterisiert, daß sie eine spiralförmig verlaufende Verdickung (Spiralfaden) besitzt (Fig. 12), durch die das Lumen der Röhre

offen gehalten wird, sie fehlt nur in den dünnsten Endteilen der Tracheen und in den Luftsäcken; sonst ist sie überall vorhanden. Die Tracheenmatrix besteht an den dickeren Aesten meist aus niederen Zellen, an den dünneren Enden dagegen werden die Zellen

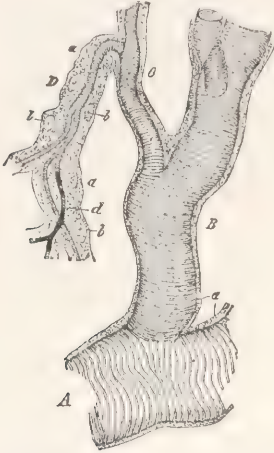


Fig. 12. Bau eines Trachee. A Hauptstamm, B, C, D, Verästelungen, a Epithel mit Kernen (l). Aus Hertwig.

meist höher; an der Stelle, wo der Spiralfaden aufhört, findet sich eine einzige große sternförmige Zelle, innerhalb welcher das Ende der betreffenden Trachee sich in so viele feinste Aestchen auflöst, als Ausläufer an der Endzelle vorhanden sind. Diese feinsten Aestchen (Kapillaren) treten mit benachbarten ebensolchen in Verbindung und bilden so zusammenhängende Tracheennetze. — Die Stigmen zeigen bezüglich ihres Baues große Verschiedenheiten. Gewöhnlich handelt es sich um runde oder ovale Oeffnungen, die von einem verdickten Chitinring umgeben und offen gehalten werden. Innerhalb desselben ist meist ein Schutz- oder Reusenapparat ausgebildet, aus Falten, Borsten, Haaren usw. bestehend, durch welchen das Eindringen von Staub und anderen Fremdkörpern verhindert wird. Außerdem kommen den Stigmen noch besondere Verschlußapparate zu, die verschieden gebaut sein können, im Prinzip jedoch meist einem Quetschhahn entsprechen, der durch besondere Muskeln geöffnet und geschlossen werden kann. Die Zahl der Stigmenpaare beträgt ursprünglich zehn: je ein Paar am Meso- und Metathorax, und den ersten acht Hinterleibsringen; Kopf- und Prothorax sind bei den Imagines mit wenigen Ausnahmen ohne Stigmen, bei den Larven dagegen besitzt gewöhnlich der Prothorax ein Stigma, während Meso- und Metathorax frei sind. Die Stigmen liegen ursprünglich in den Pleuren, doch rücken sie häufig des besseren Schutzes halber dorsal- oder ventralwärts in die eigentlichen Segmentplatten, entweder so, daß sie von den Flügeldecken bedeckt werden (Käfer) oder so, daß sie unter die vorhergehenden Platten zu liegen kommen. Von jedem Stigma tritt gewöhnlich ein stärkerer Tracheenast nach innen, der sich nach kurzem Verlauf gabelt, um mit den vom vorhergehenden und nachfolgenden Stigma entspringenden Gabelästen in Verbindung zu treten und jederseits einen geschlossenen Längsstamm zu bilden. Die von diesen seitlichen Hauptstämmen abgehenden Aeste können wiederum zu mehreren Längsstämmen (einem Paar ventralen und einem Paar dorsalen) zusammentreten, so daß der Körper von drei Paaren Längsstämmen durchzogen wird, die alle durch Querkommissuren miteinander verbunden sind. Von diesen Stämmen und Kommissuren gehen zahlreiche Aeste ab, welche sich immer mehr verzweigen bis zu den oben erwähnten feinsten Kapillaren. Bei den niedersten Insekten kommt bisweilen eine andere Anordnung vor, indem die von den Stigmen abgehenden Tracheenäste sich direkt büschelförmig verästeln ohne mit den Nachbarbüscheln in Verbindung zu treten. Bei fliegenden Insekten sind die Tracheen oft stellenweise zu Luftsäcken erweitert, die bei den Bienen, Schmetterlingen, Fliegen, gewissen Käfern usw. so zahlreich und groß sein können, daß sie den größten Teil der Leibeshöhle einnehmen; sie dienen wahrscheinlich als Luftbehälter während des Fluges. — Die zehnstigmige Anordnung erleidet bei vielen Insekten eine Reduktion, die soweit gehen kann, daß nur noch zwei Paar Stigmen (eins am Thorax und eine am Ende des Hinterleibes) bestehen bleiben (amphipneustischer Typus) (Fig. 13), oder gar nur noch ein Paar, das entweder am Vorderende des Körpers (propneustisch oder am Hinterende (metapneustisch) gelegen ist. Solche weitgehende Reduktionen finden sich hauptsächlich bei Larven, die im Wasser oder in einem anderen für Stigmen-

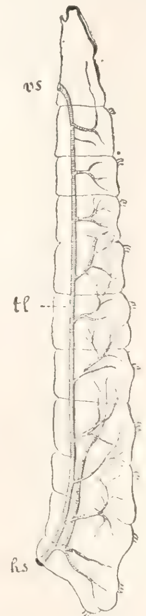


Fig. 13. Amphipneustische Fliegenlarve. vs vorderes, hs hinteres Stigmenpaar. Aus Lang.

atmung ungeeigneten Medium leben, wie die Larven von Wasserkäfern, Stechmücken oder parasitisch lebenden Raupenfliegen. Bei manchen Insekten sitzen die wenigen Stigmen auf langen Röhren (Atemröhren), mit deren Hilfe sie Luft von der Oberfläche holen können (z. B. Rattenschwanzlarve der Schlammfliege). Diejenigen Wasserinsekten die keine besonderen Anpassungen ihrer Atmungsorgane an das Wasser besitzen, müssen zum Luftholen stets an die Oberfläche herauskommen, doch können manche in ihrem Haarkleid (Hydrophilus) oder unter den Flügeldecken (Dytiscus) einen größeren Luftvorrat mitnehmen, so daß sie längere Zeit unter Wasser verweilen können.

Die Atmung geschieht durch abwechselnde Zusammenziehung und Erweiterung der Leibeshöhle. Letztere bewirkt ein Einströmen der Luft in die Tracheen (Einatmung), während erstere eine zweifache Wirkung haben kann: bei offenem Verschlußapparat wird die Luft aus den Tracheen nach außen gepreßt, bei geschlossenen Stigmen wird dagegen die in den Tracheen stehende Luft weiter in den Körper bis in die feinsten Kapillaren getrieben. Die Zahl der Atemzüge ist sehr verschieden (20 bis 55 und mehr), je nach der Art des Insekts und der jeweiligen Lebensbetätigung. Das Sauerstoffbedürfnis der Insekten ist ein sehr großes und übertrifft wohl das aller anderen wirbellosen Tiere und vielleicht auch das mancher Wirbeltiere (Fische, Amphibien); so bedarf z. B. ein Kilogramm Bienen bei 20° C in einer Stunde im Frühjahr annähernd 30 000 ccm Sauerstoff.

Außer der für das Luftleben bestimmten Stigmenatmung kommt bei vielen Wasserinsekten eine speziell dem Wasserleben angepaßte Hautatmung vor. Dieselbe geschieht durch die sogenannten Tracheenkiemen, das sind zartwandige Hautausstülpungen, die ein dichtes Tracheenkapillarnetz in sich bergen. Der Sauerstoff gelangt auf osmotischem Wege durch die zarte Kiemenhaut in die feinen Tracheenäste und ebenso gelangt die Kohlensäure durch die Kiemenhaut nach außen. Stigmen fehlen in den meisten Fällen ganz, so daß das Tracheensystem gewöhnlich vollkommen geschlossen ist. Tracheenkiemen kommen vor bei den Larven der Ephemeriden (Eintagsfliegen), Libellen, Perliden, Trichopteren, ferner einigen Schmetterlingslarven, Käferlarfen (Gyrinus, Hydrochares, Pelobius, Hydrobius usw.), Dipterenlarven usw. Ganz selten finden sich auch bei Imagines (neben den Stigmen) schwach ausgebildete Tracheenkiemen (Perla). Form und Lage der Tracheenkiemen ist ungemein wechselnd: bald sind es runde oder lanzettförmige Blättchen, bald schlauchförmige Anhänge, einfache, verästelte, gegliederte, einzelstehend oder zu Büscheln vereinigt; bald sitzen sie paarweise an den Hinterleibssegmenten, bald an der Brust oder an der Basis der Extremitäten, bald erscheinen sie als drei lange Anhänge am letzten Hinterleibsring. Bei manchen Libellen ist die Hautatmung in den Enddarm verlagert, in dessen Lumen eine Reihe respiratorischer Hautfalten (vier bis zwölf) hineinragen (wahrscheinlich aus Rektaldrüsen hervorgegangen). Einigen Larven (Chironomus) kommen auch richtige Blutkienem, das sind Hautausstülpungen, die mit Blut gefüllt sind, zu.

2f) Kreislauforgane. Die Kreislauforgane der Insekten bestehen in der Hauptsache aus einem propulsatorischen Apparat (Herz), welcher für die Bewegung der Blutflüssigkeit sorgt. Derselbe stellt einen Schlauch dar, welcher den Körper von hinten nach vorn dicht unter der Rückendecke durchzieht (Rückengefäß). Sein hinteres Ende, das meist im vorletzten Segment liegt, ist stets geschlossen, sein vorderes in die Brust- oder Kopfregion reichendes Ende dagegen mündet offen in die Leibeshöhle (Fig. 9 H). Meist lassen sich zwei Abschnitte unterscheiden, das hintere breitere und deutlich segmentierte Herz und die vordere schmälere Aorta. Letztere ist manchmal viel länger als das Herz, mehrere Windungen und Schlingen bildend, meist aber kürzer und dann gerade verlaufend. Das Herz ist in eine Anzahl (bis neun) Kammern geteilt, die durch Klappenventile miteinander in Verbindung stehen; außerdem ist jede Kammer mit einem Paar seitlicher Spaltöffnungen, ebenfalls durch Klappen verschließbar, versehen. Die zarten Herzwandungen enthalten eine aus glatten Muskeln bestehende Ringmuskulatur, durch deren Kontraktion der Schlauch zusammengedrückt wird (Systole). Außerdem gehen vom Herzschlauch sowohl zu der Rückendecke, als auch zu dem unter ihm liegenden Zwerchfell, radiäre Muskelfasern, welche den Herzschlauch in seiner Lage erhalten und außerdem als Dilatatoren wirken (Fig. 14). Das

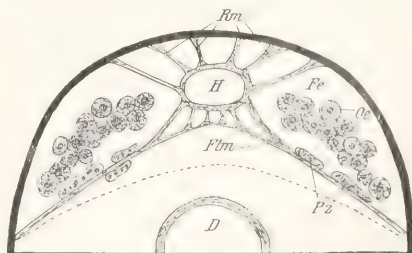


Fig. 14. Rückengefäß (H) einer Ameise im Querschnitt. H Herz, Rm radiäre Muskeln (Dilatatoren). Fe Fettzellen, Oe Oenocyten, Pe Pericardialzellen, Flm „Flügelmuskel", D Darm. Nach Janet. Aus Wheeler.

eben erwähnte Zwerchfell geht von den Seiten der Rückenplatten aus und ist dicht unter dem Herzschlauch ausgespannt, einen schmalen, das Herz enthaltenden Rückenraum von der übrigen Leibeshöhle abtrennend. Es besteht in der Hauptsache aus fächerförmig von außen nach innen sich verbreitenden Muskeln („Flügelmuskeln") (vgl. den Artikel „Zirkulationsorgane" Fig. 4); in ihnen befinden sich eine Anzahl Spalten, die mit den Spaltöffnungen des Herzschlauchs ungefähr korrespondieren. Im Ruhezustand ist das Zwerchfell stark dorsalwärts gekrümmt infolgedessen der Rückenraum beträchtlich eingeengt; bei der Kontraktion der Muskeln dagegen wird es herabgezogen, wodurch der Rückenraum und zugleich auch der Herzschlauch erweitert und der darunter gelegene Teil der Leibeshöhle verengert wird, was zur Folge hat, daß die hier befindliche Flüssigkeit nach dem Rücken gepreßt wird. Außer dem dorsalen existiert noch ein ventrales Zwerchfell, welches über dem Bauchmark hinweg durch die Leibeshöhle zieht, und einem ventralen Raum (Ventralsinus) von dem darüber gelegenen Teil der Leibeshöhle abtrennt. — Der Blutkreislauf geht folgendermaßen vor sich (Fig. 15): bei der Systole kontrahiert sich der Herzschlauch, von der letzten Kammer beginnend, nach vorn zu fortschreitend, und preßt so das Blut in die Aorta und von da in die Leibeshöhle. Ein Rückfließen und seitliches Ausfließen des Blutes wird durch die Ventile und Klappen verhindert. Das aus der Aorta strömende Blut gelangt zunächst in den Kopf, dann in die Brust, um aber von da nicht gleich in den Hauptraum der Hinterleibshöhle zu fließen, sondern zuerst unter dem ventralen Zwerchfell, das Bauchmark umspülend, nach hinten zu strömen und dann erst in die Bauchhöhle zu treten; von dort aus wird es durch den Druck des dorsalen Zwerchfells nach dem Rücken gepreßt, wo es durch die Spalten jenes in den Rückenraum gelangt und von da in den Herzschlauch durch die seitlichen Spaltöffnungen eintritt. Die Zahl der Herzschläge ist sehr verschieden, bei einem ruhenden Schwärmer z. B. 40 bis 50 in der Minute, unmittelbar nach dem Fluge dagegen bis 140. Auch die verschiedenen Entwickelungsstadien zeigen große Unterschiede, so wurden im ersten Raupenstadium von Sphinx ligustri 82 Schläge pro Minute, im zweiten 89, im dritten 63, im vierten 45, im letzten nur 39 gezählt. — Das Blut der Insekten ist eine farblose oder schwachgelbliche, grünliche oder bräunliche Flüssigkeit, in der mehr oder weniger zahlreiche Blutkörperchen schwimmen, dies amöboid bewegliche, mit einem großen Kern ausgestattete Zellen darstellen. Mitunter ist die Farbe des Blutes in beiden Geschlechtern verschieden (z. B. bei gewissen Schmetterlingsraupen); im männlichen Geschlecht farblos, im weiblichen von leuchtend grüner Farbe. Letztere rührt von Chlorophyllderivaten her, so daß man annehmen muß, daß im weiblichen Organismus das Chlorophyll in wenig veränderter Form in die Blutbahn gelangt, während es beim Männchen abgebaut wird.

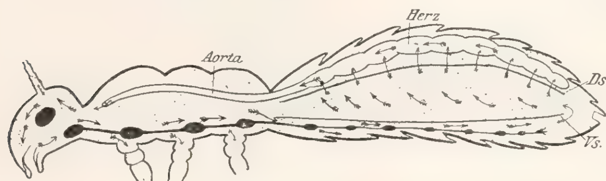


Fig. 15. Schematische Darstellung des Blutkreislaufes. Vs ventrales, Ds dorsales Septum. Aus Escherich Forstinsekten.

2g) Temperatur der Insekten. Die Temperatur der Insekten kann innerhalb weiter Grenzen variieren, ohne scheinbar schädliche Folgen nach sich zu ziehen. Die Eigentemperatur der in Ruhe befindlichen Insekten ist gleich der Temperatur des umgebenden Mediums oder nur ganz unbedeutend höher. Die Anpassung der Eigentemperatur an die umgebende Luft wird aber sehr wesentlich von äußeren Faktoren, vor allem Feuchtigkeit, beeinflußt. Die Temperatur des Insekts bleibt bei plötzlich zunehmender Lufttemperatur (bei gewöhnlicher Luftfeuchtigkeit) zuerst immer mehr und mehr hinter dieser zurück, um erst kurz vor der partiellen Lähmung der Flügelmuskel sich der Lufttemperatur wieder zu nähern. Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit besitzt der Schmetterling immer eine höhere Temperatur als die umgebende Luft, wobei mit der Steigerung der Lufttemperatur die Differenz zunimmt. Andererseits ist bei geringer Luftfeuchtigkeit die Temperatur der Insekten niedriger als die umgebende Luft, was zweifellos mit der raschen Verdunstung zusammenhängt. Auch die Körperbewegung hat großen Einfluß auf die Höhe der Eigentemperatur, indem die Temperatur bei intensiver Muskeltätigkeit steigt und mit dem Aufhören der Muskelarbeit wieder fällt. Durch Summen kann ein Schwärmer seine Temperatur um 10 Grad und mehr erhöhen. Nach einer gewissen Erhöhung der Eigentemperatur hört der Schmetterling mit dem Summen auf, und verfällt in Ruhe (partielle Muskellähmung). Die Lähmung tritt um so eher ein, je trockener die Luft ist. Die Temperatur, bei der die

Lähmung eintritt, ist ferner um so höher, je höher die Temperatur der umgebenden Luft ist; so brachte ein Schwärmer seine Eigentemperatur durch Summen bei einer Lufttemperatur von 19,2° C auf 34,8°, resp. von 28,5° auf 37°, resp. von 30° auf 42,1°. — Die optimale Temperatur scheint bei ca. 26° zu liegen. Wenn wir uns vom Optimum entfernen, so tritt nach gewissen Temperaturen (über- oder unteroptimale Zone) zunächst eine vorübergehende Wärme- resp. Kältestarre ein, die bei noch höheren resp. tieferen in die permanente Wärme- oder Kältestarre übergeht, wobei der Tod eintritt. Die permanente Wärmestarre scheint im allgemeinen bei 46° zu erfolgen; doch wurden bei manchen Insekten weit niedrigere Temperaturen beobachtet, so bei Pyllopertha horticola ca. 43°, bei Dytiscus marginalis ca. 40°, bei Blatta orientalis gar nur 33°. Andererseits gibt es auch Insekten, welche wesentliche höhere Temperaturen vertragen können; so wurde für Ameisen 49° und für Schildläuse nicht weniger als 54 bis 55° (allerdings nur bei kurzer Einwirkung) beobachtet. Der Weg zum Kältetod ist nicht so einfach wie der zum Wärmetod: bei einer Abkühlung gelangen wir zunächst durch die unteroptimale Zone, zu Punkt K, bei dem die vorübergehende Kältestarre eintritt. Die Lage dieses Punktes ist sehr verschieden, bei manchen Schmetterlingen bei 15°, bei anderen bei 0° oder sogar unter 0° (gewisse Aphiden wurden bei — 7° in Copula angetroffen). Es kann also eine Unterkühlung der Insektensäfte stattfinden; deren Grad hängt wesentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Ist der tiefste Punkt T^1 der Unterkühlung (kritischer Punkt) erreicht, so macht die Temperatur plötzlich einen gewaltigen Sprung bis zu Punkt N (— 1,5), wobei nun die Säfte zu erstarren beginnen. Unter weiterer Abkühlung schreitet das Gefrieren der Säfte fort, bis zu dem Punkte T^2 (normaler Erstarrungspunkt), bei dem alle Säfte gefroren sind (anabiotischer Zustand). Wird ein in diesem Zustand befindliches, völlig erstarrtes, hart gefrorenes Insekt erwärmt, so lebt es von neuem wieder auf. Der Tod tritt erst dann ein, wenn das gefrorene Insekt wieder bis ungefähr auf seinen kritischen Punkt T^3 abgekühlt wird. — Die Temperatur der permanenten Kältestarre ist sehr verschieden, und kann bei Larven zwischen — 4° und — 42°, bei Puppen zwischen — 4° und — 25° und bei Imagines zwischen — 1,5° und — 35° schwanken.

2h) Fettkörper, Oenocyten, Perikardialzellen. Der Fettkörper, der aus zahlreichen Fettzellen zusammengesetzt ist und der in Form von Schollen, Lappen, Bändern usw. auftreten kann, ist am zahlreichsten bei den Larven ausgebildet, bei denen er gewöhnlich den größten Teil der Leibeshöhle ausfüllt; während der Puppenruhe erfährt er eine starke Rückbildung, so daß in das Imagostadium nur ein kleiner Teil des larvalen Fettkörpers übergeht. Die Funktion des Fettkörpers besteht in erster Linie in der Aufstapelung von Reservematerial, doch wird ihm auch, da bisweilen harnsaure Salze in ihm gefunden werden, eine exkretorische Funktion zugeschrieben. — Zwischen den Fettzellen zerstreut liegen weingelb gefärbte Zellen, die Oenocyten (Fig. 14Oe). Die weingelbe Färbung rührt von gelben Körnchen her, die mit der Zeit im Plasma sich ansammeln und wohl Abscheidungsprodukte darstellen; daher sind sie bei alten Tieren zahlreicher als bei jungen. Die Oenocyten werden von den einen als ausfuhrlose Drüsen, von den anderen als ausfuhrlose Harnorgane, deren Inhalt erst nach dem Tode des Insekts frei wird, gehalten. — Die Perikardialzellen sind wesentlich kleiner als die Oenocyten und liegen meist in größeren oder kleineren Reihen den „Flügelmuskeln" des dorsalen Septums an (Fig. 14 Pc). Ueber ihre Bedeutung herrscht ebenfalls noch keine volle Klarheit: einerseits hält man sie für exkretorische Organe, die gewisse Stoffe aus dem Blut aufnehmen und sie so verarbeiten, daß sie, wieder in das Blut zurückgebracht, nunmehr durch die Malpighischen Gefäße ausgeschieden werden können; andererseits nimmt man an, daß von ihnen eine Neubildung der Blutkörper ausgeht.

2i) Leuchtorgane. Die Leuchtzellen sind zweifellos Derivate von Fettzellen. Die Leuchtorgane bestehen in der Regel aus zwei Zellplatten, die sich durch ihr Lichtbrechungsvermögen deutlich voneinander unterscheiden, indem die innere Platte undurchsichtig, die äußere dagegen durchsichtig erscheint. Die Undurchsichtigkeit der inneren Platte beruht auf der Anhäufung zahlreicher Kristalle (harnsaures Ammoniak) im Zellplasma. Mit den Zellplatten tritt ein dichtes Tracheennetz in Verbindung, deren feinste in verschiedener Weise verzweigte Enden (die nach manchen Autoren mit Flüssigkeit gefüllt sein sollen) die Zellen umspinnen und teilweise auch in dieselben eintreten. Die über den Leuchtplatten gelegenen Hautstellen sind durchsichtig, so daß das Licht durchtreten kann. Natürlich werden dadurch auch die darunterliegenden hellen Zellschichten sichtbar, so daß die Leuchtorgane als weißliche oder gelbliche Stellen hervortreten. — Der Leuchtvorgang beruht zweifellos auf einem Oxydationsprozeß; nach den einen besteht der eigentliche Leuchtstoff in den harnsauren Kristallen der inneren Schicht, nach den anderen dagegen

in feinen Körnchen (photogenic granules) der äußeren Schicht. Der Stoff ist jedenfalls sehr beständig; denn Leuchtorgane, die völlig ausgetrocknet zehn Monate in einem Vakuum aufbewahrt wurden, konnten durch Anfeuchten wieder zum Aufleuchten gebracht werden. Das Leuchten ist vom Willen des Tieres abhängig, indem es das Licht stärker und schwächer leuchten lassen oder auch ganz abstellen kann. Wahrscheinlich geschieht die Regulierung durch eine Veränderung (Vermehrung oder Verminderung) der Luftzufuhr. Leuchtorgane kommen fast nur bei Käfern vor, unter diesen in erster Linie unter den Malacodermata (ca. 1000 Arten), dann auch bei einigen tropischen Elateriden. Der Sitz der Leuchtorgane ist meist am Abdomen (oft in vielen Paaren), seltener auf dem Halsschild (Elateriden). Die bekanntesten Beispiele aus unserer Fauna sind die beiden durch flügellose Weibchen ausgezeichneten Lampyrisarten, Lampyris spendidula und noctiluca, bei welchen die Leuchtorgane auf der Bauchseite in verschiedener Anordnung (sowohl nach der Art als dem Geschlecht) gelegen sind. Die biologische Bedeutung des Leuchtens besteht wohl in erster Linie in der Anlockung der Geschlechter (die flügellosen Weibchen liegen während der Flugzeit auf dem Rücken, damit das Licht den schwärmenden Männchen sichtbar wird); daneben kann das Leuchten vielleicht auch als Schreckmittel gegen nachstellende Tiere wirken.

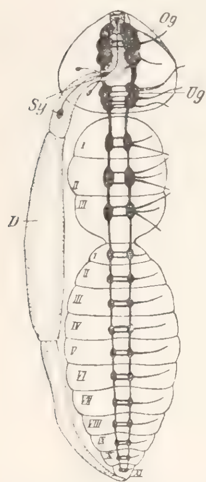


Fig. 16. Schematische Darstellung des Zentralnervensystems. Ob Oberschlundganglion, Ug Unterschlundganglion, Sy sympathisches Nervensystem, D Darm. Nach Berlese.

2k) Nervensystem. Ursprünglich kommt jedem Körpersegment ein Paar Ganglien zu, die durch Kommissuren miteinander wie auch mit den vorhergehenden und nachfolgenden verbunden sind (Fig. 16). Dieses ursprüngliche Verhalten ist jedoch nur bei Embryonen, Larven und einigen niederen Insekten anzutreffen; bei fast allen höheren Insekten haben mehr weniger umfangreiche Verwachsungen stattgefunden, einerseits der paarigen Ganglien eines Segmentes zu einem unpaaren Knoten, andererseits auch von mehreren Ganglien der verschiedenen Segmente zu einem Ganglienkomplex. Der Grad der Verschmelzung schwankt nicht nur bei den verschiedenen Arten, sondern auch bei den verschiedenen Stadien ein und derselben Art (im allgemeinen ist bei Larven die Konzentration weniger weit vorgeschritten als bei den Imagines, selten umgekehrt). Der größte Teil der Ganglienkette liegt ventral unterhalb des Darmes (daher der Name Bauchmark), nur die ersten drei stets miteinander verwachsenen Ganglien, die im Kopf gelegen sind, befinden sich über dem Darm; sie stehen mit den folgenden drei ebenfalls zu einem einheitlichen Komplex verwachsenen Ganglien, die unterhalb des Schlundes liegen, durch jederseits des Darmes herabziehende Kommissuren in Verbindung, so daß hier der Darm von einem förmlichen Ring umgeben wird (Schlundring). Den dorsalen Ganglienkomplex nennt man Oberschlundganglion oder Gehirn, den ventralen Komplex Unterschlundganglion. — Das Gehirn (Fig. 17) nimmt infolge seiner bedeutenden Größe und seines komplizierten Baues eine gewisse Sonderstellung gegenüber den übrigen Ganglienkomplexen ein. Es lassen sich an ihm, entsprechend der Zusammensetzung aus drei Ganglien, drei Abschnitte unterscheiden, das Proto-, Deuto- und Tritocerebrum. Das Protocerebrum ist weitaus der größte Abschnitt, besonders charakteristisch durch die sogenannten pilzförmigen Körper (Corpora pedunculata), das sind Anhäufungen von Ganglienzellen und Fasermassen in einer Form, die auf Schnitten an einen Pilz erinnern. Aeußerlich treten dieselben als Anschwellungen resp. Furchen der Protocerebrum-Hälften hervor. Die pilzförmigen Körper sind bei den sozialen Insekten besonders stark ausgebildet, und da diese Insekten sich durch besonders stark entwickelte psychische Fähigkeiten auszeichnen, so hat man in jenen Körpern die Organe der Intelligenz erblickt. Nach neueren

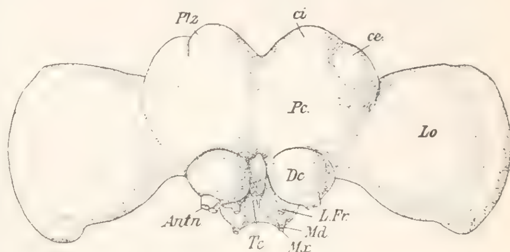


Fig. 17. Gehirn einer Arbeitsbiene. Pc, Dc, Tc Proto-, Deutero-, Tritocerebrum; Plz pilzhutförmige Körper; ci innerer, ce äußerer Becher, Antn Antennennerven, Mx, Md Nerven zu den Maxillen und den Mandibeln, LFr Nerven zur Oberlippe und Stirn, Lo Lobus opticus. Nach Jonescu. Aus Escherich.

Forschungen scheint dieser Standpunkt nicht ganz gerechtfertigt, insofern als die Größendifferenzen der pilzförmigen Körper bei den verschiedenen Ständen (Arbeiter, Männchen, Weibchen) nicht immer mit der Höhe der psychischen Fähigkeiten der letzteren Hand in Hand gehen. Vom Protocerebrum gehen auch die Sehnerven ab, von denen die seitlichen sich bald zu den breiten lappenförmigen Ganglia optica sich verbreitern (Fig. 17 L.o), während die zu den Stirnaugen ziehenden dünne Stränge darstellen. Das Deuterocerebrum besteht in der Hauptsache aus den Riechlappen, von denen die Antennennerven entspringen; außerdem ist es wahrscheinlich noch das Zentrum für die Tast-, Geschmacks- und vielleicht Gehörsempfindungen. Das Tritocerebrum, das unter resp. hinter dem Deuterocerebrum liegt, entsendet Nerven zu der Oberlippe und der Schlundwand; es geht nach hinten in die Schlundkommissuren über. Das Tritocerebrum entspricht dem das zweite Antennenpaar mit Nerven versorgende Schlundganglion der Krebse. Bei gewissen apterygoten Insekten kommen noch kleine Anhänge am Tritocerebrum vor, die als rudimentäre Antennennerven (für ein zweites Antennenpaar) zu betrachten sind. Das unter dem Darm gelegene ebenfalls dreiteilige Unterschlundganglion ist wesentlich einfacher gebaut und entspricht in seinem Aufbau mehr den übrigen Bauchganglien. Es gehen von ihm drei Nervenpaare ab, je eins zu den Mandibeln, Maxillen und der Unterlippe. Die folgenden Rumpfganglien versorgen im allgemeinen die Muskulatur der zu ihnen gehörigen Segmente; so gehen von den Brustganglien eine Anzahl Nervenpaare zu den Bein -und Flügelmuskeln, während von den Abdominalganglien die Muskulatur des Hinterleibes und außerdem auch die Geschlechtsorgane innerviert werden. — Den Insekten kommt auch ein sympathisches Nervensystem zu, das in einem dorsalen über dem Darm gelegenen, und einem ventralen unter dem Darm gelegenen Teil besteht. Der erstere verläuft auf der Dorsalseite des Vorderdarms, teils als unpaarer Strang in der Medianlinie, teils als paarige Stränge zu beiden Seiten und ist mit verschiedenen Ganglien ausgestattet, von denen das letzte an der Grenze zwischen Vorder- und Mitteldarm liegt (Fig. 16 Sy). Der ventrale Teil entspringt von den Ganglien des Bauchmarkes und sendet segmental feine paarige Aeste aus. Der dorsale Teil versorgt Vorder- und Mitteldarm, Speicheldrüsen, Tracheen des Kopfes und Rückengefäß, während der ventrale Teil Nerven zur Muskulatur des Darmes, der Hinterleibstracheen usw. entsendet.

Die Zentralisation des Nervensystems geht bei den Insekten lange nicht so weit wie bei den höheren Tieren. Schneidet man einem Insekt den Kopf ab, so ist damit nicht gleichzeitig das Bauchmark außer Funktion gesetzt. Die einzelnen Ganglien sind vielmehr auch getrennt voneinander noch längere Zeit für sich allein selbständiger Tätigkeit fähig. Allerdings wird die Koordination gestört. Eine des Gehirns beraubte Ameise sucht nicht mehr nach Nahrung, obwohl sie die zwischen die Mundteile gesteckten Bissen verzehrt; sie sucht nicht mehr zu fliehen oder zu ihrem Nest zurückzukehren, wiewohl sie ihre Beine auf direkte Reize hin bewegt.

2l) Sinnesorgane. Die Insekten besitzen nachweislich Tast-, Geruchs-, Geschmacks-, Gesichts- und Gehörssinn; allerdings ist der Umfang und die Qualität der Sinnesempfindungen nicht immer der gleiche wie bei uns (Sehen von ultravioletten Strahlen, Kontaktgeruch usw.). — Tast-, Geruch- und Geschmacksempfindungen werden durch sogenannte Hautsinnesorgane (Fig. 18) übermittelt. Dieselben bestehen aus einem chitinösen Endapparat und einer oder mehrerer Sinneszellen; sie finden sich allenthalben auf den verschiedensten Körperteilen, am zahlreichsten auf den Fühlern und Tastern, dann auch an den Beinen und den verschiedenen Hinterleibsanhängen, auf der Innenwand des Schlundes und auf den Flügeln usw. Wir unterscheiden verschiedene Formen: 1. Sinneshaare — oder Borsten — oder Schuppen (Sensilla trichodea); sie unter-

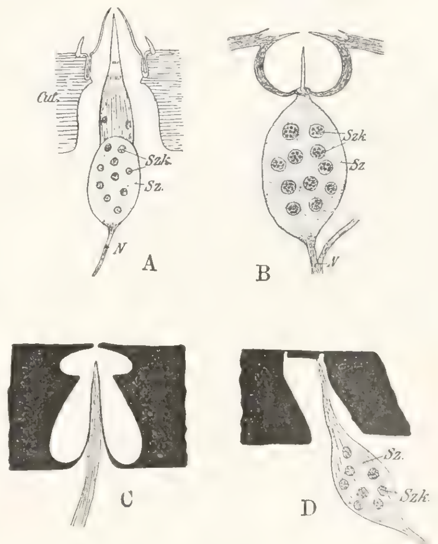


Fig. 18. Verschiedene Hautsinnesorgane. A Leydigscher Kegel, B Grubenkegel, C Champagnerpfropforgan, D Porenplatte. Aus Escherich.

scheiden sich von den gewöhnlichen Haaren hauptsächlich durch die an ihrem Grunde gelegenen Sinneszellen. Sie sind weitaus die verbreitetsten und häufigsten Sinnesorgane, die zweifellos vornehmlich dem Tastsinn dienen. — 2. Die Sinneskegel, das sind kürzere oder längere Chitinzapfen, die entweder frei hervorragen (Leydigsche Kegel oder Sensilla basiconica), oder in Gruben versenkt sind (Grubenkegel oder Sensilla coeloconica). Eine Abart der Grubenkegel sind die Champagnerpfropfenorgane und die flaschenförmigen Sinnesorgane (Sensilla ampullacea oder Forelsche Flaschenorgane), bei denen die Gruben außerordentlich lang ausgezogen sind. Die Sinneskegel dienen sowohl dem Geschmack (in der Mundhöhle gelegen) als auch dem Geruch (an den Fühlern gelegen). — 3. Die Porenplatten (Sensilla placodea), das sind dünne über eine Spalte gelegene Chitinplättchen, die mit der benachbarten Cuticula durch eine elastische Haut verbunden sind, und an die von innen her ein Nerv tritt. Durch Druck von außen rückt die Platte nach innen, einen Reiz auf den darunterliegenden Nerv ausübend. Die Porenplatten werden als Organe zur Empfindung des Luftdruckes aufgefaßt. Eine Abart der Porenplatten stellen die Sinneskuppeln dar, bei denen an Stelle der Platte eine gewölbte Kuppel vorhanden ist; allerdings kommt hier noch ein komplizierter Nervenendapparat mit Stiftkörperchen usw. hinzu. Die Sinneskuppeln finden sich auf den Flügeln der Schmetterlinge und dienen wahrscheinlich der Flugsteuerung. Die hervorragendste Rolle im Leben der Insekten spielt der Geruchssinn. Derselbe hat seinen Sitz hauptsächlich in den Fühlern und zwar vornehmlich in deren Endgliedern. Durch diese bewegliche Lage kommen ihm zwei Eigenschaften zu, die dem Wirbeltier abgehen, nämlich 1. die Fähigkeit, beim direkten Kontakt die chemischen Eigenschaften eines Körpers zu erkennen (Kontaktgeruch) und 2. die Fähigkeit, den Raum und die Form seiner Objekte, sowie auch die Form der eigenen Spur zu unterscheiden, so daß das auf dem Boden sich bewegende Tier sich gut orientieren kann (topochemischer Geruchsinn).

Gehörssinn. Daß vielen Insekten ein Gehörvermögen zukommt, läßt sich daraus schließen, daß viele Insekten Töne hervorbringen; außerdem ist es auch durch direkte Experimente nachgewiesen. Das Gehörorgan kann an den verschiedensten Stellen des Körpers sitzen, in den Beinen, Fühlern, im Abdomen usw. Dem Bau nach unterscheiden wir zwei verschiedene Typen, die Saiten- oder Chordotonalonorgane und die Trommelfell- oder Tympanalorgane. Die Chordotonalorgane (Fig. 19) bestehen aus einer oder mehreren sehr charakteristischen Sinneszellen, welche einerseits mit einem Nerv, andererseits mit der Haut in Verbindung stehen. Letztere Verbindung

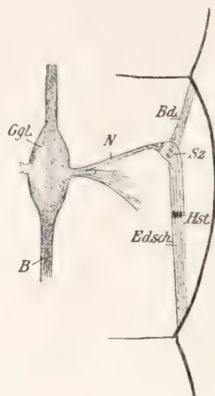


Fig. 19. Chordotonalorgan. B Bauchstrang, Ggl Ganglion, N Nerv vom Ganglion abgehend und zu den Sinneszellen (Sz) ziehend, Hst Hörstifte; Edsch Endschlauch, Bd Band, welches den Endschlauch in Spannung hält. Nach Graber. Aus Escherich.

wird durch einen aus mehreren Zellen bestehenden Schlauch (Stiftchenträger oder Scolopophor) hergestellt, in welchem die Hörstifte gelegen sind. Dieser Endschlauch ist meist rechtwinklig gegen den Nerven abgeknickt und steht an der Knickungsstelle mit einem Band in Verbindung, welches von einer anderen Seite kommend den Endschlauch mit einer anderen Hautstelle verbindet, so daß dieser zwischen zwei Hautstellen ausgespannt ist. Gerät die Haut in Schwingung, so überträgt sich diese auf den ausgespannten Endschlauch und damit auch auf die Hörstifte. — Die Tympanalorgane schließen sich an die chordotonalen Organe an, insofern als auch ihnen jene Endschläuche mit Hörstiften zukommen; dazu tritt aber hier hinzu, daß die darüberliegende Haut trommelfellartig verdünnt ist und unter dem Trommelfell zwei blasenförmig erweiterte, die Schallwirkung verstärkende Tracheen sich befinden. Auf einer dieser Tracheen oder zwischen derselben und dem Trommelfell liegen die Endschläuche mit ihren Hörstiften, in einer Reihe nach ihrer Größe angeordnet. Durch die Verdünnung der Haut und das Hinzutreten der Tracheenblasen kommen die Schwingungen weit mehr zur Geltung als bei den Chordotonalorganen. Die Tympanalorgane sind bis jetzt bei Heuschrecken, Grillen und Schmetterlingen gefunden; die liegen entweder an den Seiten des Abdomens oder des Thorax (Feldheuschrecken, Schmetterlinge), oder aber an den Schienen der Vorderbeine (Grillen, Laubheuschrecken) und zwar entweder frei oder von Hautfalten bedeckt (Laubheuschrecken). — Gesichtssinn. Die Sehorgane sind bei den Insekten meist hochentwickelt. Man unterscheidet einfache

Augen (Punktaugen oder Ocellen) und zusammengesetzte Augen (auch Netz- oder Fazettenaugen). Die Punktaugen liegen bei den Imagines entweder (in der Zahl von eins bis drei) auf der Mitte der Stirn resp. des Scheitels (Stirnaugen) oder an den Seiten des Kopfes. Letzteres ist der Fall bei den niederen und einigen parasitisch lebenden oder bezüglich des Sehvermögens in Rückbildung begriffenen Insekten (Flöhe, Läuse, Federlinge usw.), ferner durchgehends bei den Larven. Die seitenständigen Ocellen können in größerer Zahl auftreten (bei Lepisma z. B. zwölf, bei Schmetterlingsraupen sechs bis sieben usw.). Der Bau der Ocellen ist sehr verschieden; in der Regel besteht jeder Ocellus aus einer linsenförmigen durchsichtigen Verdickung der Cuticula (Linse), einer hinter dieser liegenden, gleichfalls durchsichtigen Zellenlage, dem Glaskörper, und endlich der Netzhaut, deren Zellen an ihrem dem Glaskörper zugewandten Ende Stäbchen (Rhabdome) tragen. — Die zusammengesetzten Augen, stets an den Seiten des Kopfes befindlich, kann man sich durch Zusammenschluß von Einzelocellen entstanden denken. Aeußerlich läßt sich die Zusammensetzung daran erkennen, daß die Oberfläche in zahlreiche meist sechseckige Fazetten zerfällt, deren jede der Linse einer Einzelocelle entspricht. Die Zahl der Fazetten schwankt zwischen einigen 20 und vielen Tausend (Stubenfliege 4000, Schwalbenschwanz 17 000, Mordella 20000). Dementsprechend ist auch die Größe sehr unterschiedlich; bei manchen Insekten treten die Augen stark zurück gegenüber der Größe des Kopfes, bei anderen nehmen sie beinahe die ganze freie Kopffläche ein (z.B. bei Bibio oder der Drohne der Biene). Die Form der Netzaugen ist gewöhnlich rund oder oval; manchmal zeigen sie eine nierenförmige Einbuchtung, die so weit gehen kann, daß das Auge in zwei Hälften geteilt wird. Der feinere Bau eines Netzauges ist ziemlich einförmig, da jedes Einzelauge (auch Augenkeil oder Ommatidium genannt) annähernd gleichgebildet ist (Fig. 20). Zu äußerst liegt die Linse (Cornea), die meist einen sechseckigen Umriß besitzt; dann folgen nach innen vier Zellen, welche den lichtbrechenden Kegel bilden (Kegelzellen), auf diese folgen die langgezogenen Sehzellen, sieben bis zehn an der Zahl, die zu einem keilförmigen Bündel zusammentreten. Sie besitzen an ihren inneren Längsseiten feine Stäbchensäume, die zu einem einheitlichen Stab oder Rhabdom verschmelzen können. Nach innen zu laufen die Sehzellen in je eine Nervenfaser aus, die vereinigt den Sehnerven bilden. Um jeden Augenkeil ist als optischer Isolator ein mehr weniger ausgedehnter Pigmentmantel gelegt. Trotz der Gleichförmigkeit in der Zusammenordnung der Zellen zeigen die zusammengesetzten Augen der verschiedenen Insekten zahlreiche Besonderheiten, von denen wir hier nur auf die Unterschiede in der Kegelbildung hinweisen können. Nach der Beschaffenheit der Kegelzellen unterscheiden wir acone, pseudocone und eucone Augen: bei den aconen haben die Kegelzellen ihre Zellnatur beibehalten (Zellkegel), bei den pseudoconen haben die Kegelzellen gegen die Linse zu eine durchsichtige Sekretmasse ausgeschieden (Sekretkegel) und bei den euconen ist der gesamte Zellinhalt in eine Masse von kutikularer Beschaffenheit und hoher Lichtbrechung umgewandelt, der die Kerne distal aufliegen (Kristallkegel).

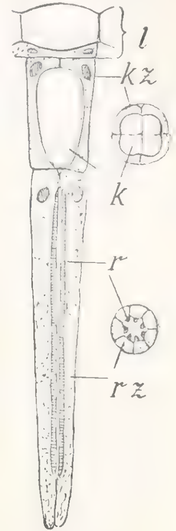


Fig. 20. Schematische Darstellung eines Augenkeils eines euconen Auges. l Linse mit Hypodermis, k Kristallkörper mit Glaskörperzellen kz (daneben auf dem Querschnitt gesehen); rz Retinulazellen mit Rhabdomen. Aus Hertwig.

Aus dem geschilderten Bau geht hervor, daß jeder Augenkeil für sich arbeitet, d. h. solange die Anordnung des Pigmentmantels die einzelnen Augenkeile vollkommen gegeneinander isoliert. Es können dann nur solche Strahlen bis zu den Sehstäbchen gelangen, die in die Achse des Augenkeiles fallen und so kann also jedes Einzelauge nur einen kleinen Teil vom Bild eines Gegenstandes aufnehmen. Das Bild setzt sich demnach aus lauter kleinen Teilstückchen zusammen gleich Mosaik, weshalb man diese Art von Sehen als musivisches Sehen bezeichnet. Der Kleinheit der Linsenoberfläche entspricht die geringe Lichtstärke des Fazettenauges. Dieser Nachteil kann entweder durch Verlängerung der Augenkeile oder aber durch Übereinanderlagerung von Strahlenbündeln aus verschiedenen benachbarten Kegeln in einem Rhabdom verringert werden. Letzterer Fall kann nur bei den euconen Augen eintreten, deren Kristallkegel das Licht so brechen, daß die Strahlen zu dem zugeordneten

Rhabdom nicht nur durch den zugeordneten Kegel, sondern auch durch dessen Nachbarkegel gelangen (Fig. 21). Natürlich muß die

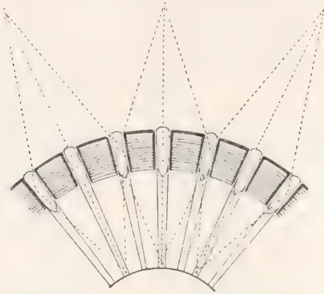


Fig. 21. Schematische Darstellung des Strahlengangs im Superpositionsauge. Nach Hesse.

Anordnung des Pigmentes den Durchtritt der Strahlen von einem Augenkeil zum anderen gestatten; dies wird durch eine Pigmentwanderung bewirkt: im Sonnenlicht sind die Augenkeile völlig isoliert, im Dämmerlicht dagegen wandert das Pigment gegen die Augenoberfläche und gibt die mittleren Zonen für die durchgehenden konvergenten Strahlen frei. Augen mit diesen Einrichtungen nennt man Supperpositionsaugen; sie finden sich hauptsächlich bei Dämmerungstieren (Nachtschmetterlingen, Lampyris usw.) — Ueber die Bedeutung der Stirnocellen existieren eine große Reihe verschiedener Anschauungen; die letzte und plausibelste ist die, daß die Stirnaugen nur in Verbindung mit den Seitenaugen wirken, und zwar in dem Sinne, daß sie das Insekt in den Stand setzen, die Entfernung der gesehenen Gegenstände zu empfinden (Entfernungslokalisation).

Eine ganze Anzahl von Insekten sind vollkommen augenlos. Es handelt sich dabei stets um Verkümmerung der Augen infolge Dunkellebens. Daher finden wir blinde Formen hauptsächlich unter solchen Insekten, welche in Höhlen, unter Steinen, im Holz, oder parasitisch in anderen Tieren leben, wie bei Höhlenkäfern, Ameisengästen, Termitenarbeitern, den Larven von Bienen, Ameisen, Wespen, Schlupfwespen, Fliegen, Borken- und Bockkäfern und vielen anderen. Uebrigens reagieren auch von den augenlosen Insekten viele ganz deutlich auf hell oder dunkel. Besonders auffallend ist dies bei den Fliegenmaden, die sich genau nach der Richtung der einfallenden Strahlen einstellen. In diesen Fällen werden die Lichtempfindungen zweifellos durch die Haut übermittelt (photodermatischer Sinn).

2m) Geschlechtsorgane. Die Insekten sind fast ausschließlich getrennten Geschlechts. Nur die winzigen termitophilen Fliegen aus der Familie der Termitoxenien sollen hermaphroditisch sein, was aber neuerdings wieder bestritten wird. Pathologische Zwitter sind nicht gar so selten bei den Insekten, und es ist schon eine ganze Anzahl solcher vor allem bei den Schmetterlingen und Ameisen beschrieben worden. Je nach der Art, wie die männlichen und weiblichen Eigenschaften verteilt resp. angeordnet sind, unterscheiden wir laterale, transversale, frontale und gemischte Zwitter. Am auffallendsten sind die Zwitter bei Insekten mit stark ausgeprägtem Sexualdimorphismus; so gibt es Zwitter vom Frostspanner, die auf der einen Seite ausgebildete Flügel besitzen (männlich), auf der anderen Seite dagegen völlig flügellos sind (weiblich).

Den Fortpflanzungsorganen liegt in beiden Geschlechtern der gleiche Bauplan zugrunde (Fig. 22): sie bestehen aus 1. den paarigen

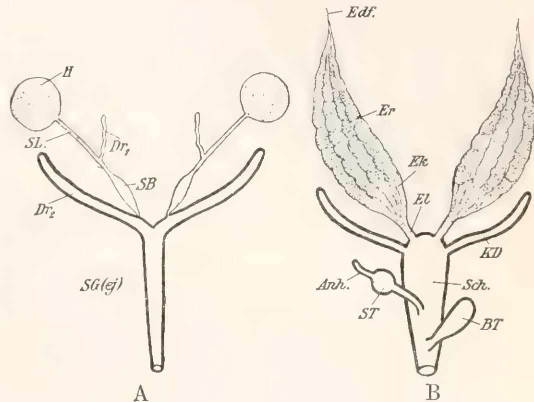


Fig. 22. Schematische Darstellung der Geschlechtsorgane, A männlich, B weiblich, H Hoden, Sl Samenleiter, SB Samenblase, SG Samengang (Ductus ejaculatorius) Dr_1 und Dr_2 Drüsen (Mesa- und Ektadenieen), Edf Endfaden, Er Eiröhren, Ek Eikelch, El Eileiter, Sch Scheide, St Samentasche (Recept. seminis), Anh Anhangsdrüse, Bt Begattungstasche, KD Kittdrüse. Aus Escherich Forstinsekten.

Keimdrüsen (Hoden, Ovarien), 2. den paarigen Ausfuhrkanälen (Samenleiter oder Vasa deferentia, Eileiter oder Ovidukte), welche die Geschlechtsprodukte von den Keimdrüsen aufnehmen und 3. einem unpaaren Endkanal (Samengang oder Ductus ejaculatorius, Scheide oder Vagina), welcher die Geschlechtsprodukte nach außen leitet. Dazu kommen als Anhangsgebilde noch: Schleim- oder Kittdrüsen, welche sowohl an den paarigen als an dem unpaaren Kanal auftreten können, ferner Erweiterungen oder Ausstülpungen der Ausfuhrkanäle, welche zur Aufbewahrung der Geschlechtsprodukte oder zur Aufnahme der Begattungsorgane dienen. Nur bei wenigen Insekten fehlt der

unpaare Abschnitt, so daß die paarigen Kanäle direkt nach außen münden (Ephemeriden, Termitenweibchen, manche Forficuliden, Proturenmännchen). Die Fortpflanzungsorgane liegen im Hinterleib, die Geschlechtsöffnung befindet sich beim Männchen zwischen dem 9. und 10., beim Weibchen zwischen dem 8. und 9. Segment. Der Entstehung nach ist der unpaare Endkanal ektodermal, die paarigen Abschnitte (Keimdrüsen nebst Ausfuhrkanälen) mesodermal; die so unabhängig entstandenen Abschnitte wachsen einander entgegen, um sich schließlich miteinander zu verbinden. — Weibliche Geschlechtsorgane. Die Ovarien bestehen aus einer Anzahl Eiröhren. Diese sind an ihrem distalen Ende, wo sie dem Eileiter, resp. dessen erweiterten Endteil, dem Eikelch aufsitzen, am dicksten, um sich nach vorn zu einem feinen Faden, den Endfaden, zu verjüngen, durch den sie an der Rückenwand in der Nähe des Herzens befestigt werden. Jede Eiröhre besteht aus einer bindegewebigen, häufig mit feinen Muskelfäden bekleideten Membran und einem zelligen Inhalt, deren Zellen zweierlei Natur sind: Epithelzellen zur Auskleidung der Eiröhren und zur Umhüllung der Eier (Hüll- oder Follikelzellen) und Keimzellen. Letztere entwickeln sich nur zu einem Teil zu Eiern, während die übrigen als Nährzellen verwendet werden. Nur bei niederen Insekten und einigen wenigen höheren können sämtliche Keimzellen zu Eiern heranwachsen. In diesem Falle spricht man von panoistischen Eiröhren, in jenem von meroistischen. Letztere können telotroph sein, wenn alle Nährzellen im vorderen Ende der Eiröhren in einer besonderen, oft kolbig angeschwollenen Nährkammer liegen, oder aber polytroph, wenn die Nährzellen über die ganzen Eiröhren verteilt sind und zwar in der Weise, daß Ei- und Nährkammern miteinander abwechseln. Bei den telotrophen Eiröhren ziehen von der endständigen Nährkammer besondere Nähr- oder Dotterstränge zu den einzelnen Eiern, um diesen die Nährsubstanzen zuzuführen. Die reifen Eier werden durch Platzen des Hüllzellenmantels aus der Eiröhre ausgestoßen und gelangen in den Eikelch usw. Die zurückgebliebenen Follikelzellen sammeln sich an der Basis des Eifaches an, degenerieren fettig und erzeugen gelbliche Anhäufungen, die gelben Körper oder Corpora lutea, an deren Vorhandensein man die vollzogene Eiablage erkennen kann. Die Gestalt der Ovarien ist sehr mannigfaltig und hängt in erster Linie von der Anordnung der Eiröhren und der Form des Eikelches ab. Wir unterscheiden büschelförmige Ovarien, wenn die Eiröhren büschelförmig auf einem kurzen trichterförmigen Eikelch aufsitzen und kammförmige Ovarien, wenn die Eiröhren nebeneinandergeordnet einem langgestreckten, schlauchförmigen Eikelch angefügt sind. Die Zahl der Eiröhren in einem Ovarium ist ungeheuer verschieden und kann von zwei bis zu mehreren Hundert, ja Tausend (Termiten) schwanken. Die Zahl und Länge der Eiröhren steht natürlich mit der Eiproduktion der betreffenden Art in Zusammenhang: je zahlreicher und länger die Eiröhren, desto mehr Eier können produziert werden, und umgekehrt. Ferner können wir aus der Zahl der Eiröhren auch annähernd darauf schließen, wieviel Eier gleichzeitig abgelegt werden können, da gewöhnlich nur so viel Eier zur gleichen Zeit reif werden, als Eiröhren vorhanden sind. Daher finden wir bei kurzlebigen Insekten, die eine größere Eiproduktion in kurzer Zeit erledigen müssen, meistens zahlreiche kurze Eiröhren, wogegen langlebige Insekten, die ihre Eier in größeren Zwischenräumen ablegen, meistens wenige, aber entsprechend lange Eiröhren besitzen (z. B. Borken- und Rüsselkäfer). Wenn bei den kurzlebigen Schmetterlingen nur wenige und lange Eiröhren vorhanden sind, so wird hier die rasche Eiablage dadurch ermöglicht, daß die Eier größtenteils schon während der Puppenruhe ausreifen, so daß bereits der frischgeschlüpfte Schmetterling über eine große Zahl reifer Eier verfügt. — Die Form der Ovarien kann durch den Grad der Reife wesentlich beeinflußt werden, so sind z. B. bei jungen Rüssel- oder Borkenkäfern die Ovarien noch ganz klein und die einzelnen Eiröhren noch kaum angedeutet, während bei älteren Weibchen die Eiröhren mächtig entwickelt und durch Einschnürungen in Eifächer getrennt sind. — Die Eiröhren münden in Eikelche, die sich nach hinten in die Eileiter oder Ovidukte fortsetzen. Letztere, einfache dünne Schläuche, münden in den unpaaren Endkanal, die Scheide oder Vagina, die mit einer Chitincuticula ausgekleidet ist. Bei einigen Insekten machen die Eier (z. B. bei gewissen Tachinen), bei anderen (Pupiparen) sogar die Larven ihre ganze Entwicklung in der Scheide durch, in welchen Fällen man die deutlich erweiterte Scheide als Uterus bezeichnet. Die Scheide kann mit verschiedenen Anhangsgebilden versehen sein, wie Samentasche, Begattungstasche, Drüsen. Die Samentasche dient zur Aufbewahrung des Samens, die bei langlebigen Tieren mit einmaliger Befruchtung (Bienen, Ameisen) über viele Jahre sich erstrecken kann. Oft münden verschiedene Drüsen in die Samentasche. Die innere Wand der letzteren besitzt eine Chitinauskleidung mit oft recht charakteristischen Bildungen, die auch in der Systematik Verwendung finden. Gewöhnlich ist nur eine Samentasche vorhanden, doch gibt es auch Insekten mit mehreren (Tachinen besitzen deren drei). Die Samentasche

steht meist direkt durch einen längeren oder kürzeren Gang mit der Scheide in Verbindung, oder aber sie mündet in die von der Scheide ausgehende Begattungstasche. Letztere (auch Bursa copulatrix genannt) stellt einen größeren taschenförmigen Anhang dar, der dazu dient, bei der Begattung das männliche Glied aufzunehmen. Bei den Schmetterlingen münden Begattungstasche und Scheide getrennt nach außen, während sie innen durch einen engen Kanal miteinander in Verbindung stehen. Anhangsdrüsen der Scheide (auch Schmier- oder Kittdrüsen genannt) sind in verschiedener Zahl und Form vorhanden (einfach schlauchförmig, mehrfach verzweigt, sackförmig usw.); ihr Sekret dient zum Festkleben der Eier oder zur Umhüllung der Eier mit Gallerte (Wasserinsekten) und anderen Zwecken mehr.

Männliche Geschlechtsorgane. Die paarigen Hoden setzen sich meist aus einer größeren Anzahl von Blindschläuchen zusammen, die, in der Anlage der Eiröhren entsprechend, wesentlich kleiner bleiben als jene. In einigen Fällen (Caraboidea) besteht jeder der Hoden nur aus einem einzigen langen Blindschlauch, der zu einem Knäuel aufgewunden ist. Jeder Hodenschlauch besteht aus einer äußeren Hülle und einem zelligen Inhalt. Letzterer enthält Epithel- oder Hüllzellen und Keimzellen (Ursamenzellen oder Spermatogonien). Ihre Anordnung ist eine ähnliche wie in den Eiröhren, indem eine Anzahl Ursamenzellen durch einige Hüllzellen zu einem Samenherd (Spermatocytse) zusammengefaßt werden. Aus jeder Ursamenzelle entstehen durch Teilung die Samenmutterzellen und aus diesem die Samenfäden; es werden hier also alle Keimzellen zur Bildung von Geschlechtsprodukten verwendet. Bezüglich der Gestalt der Hoden herrscht eine große Mannigfaltigkeit: wo die Schläuche durch eine Hülle bedeckt sind, stellen die Hoden meist runde oder ovale oder nierenförmige Körper dar, wo aber die Schläuche freiliegen, da nehmen die Hoden büschel-, trauben- oder beerenförmige Gestalt an. Manchmal ist auch jeder Hoden in mehrere (zwei bis zwölf) sekundäre Hoden (Testiculi) zerlegt, von denen ebensoviele feine Ausfuhrkanäle abgehen. Meistens sind die beiderseitigen Hoden völlig voneinander getrennt, in manchen Fällen jedoch können sie durch eine gemeinsame Hülle vereinigt sein, den Eindruck eines unpaaren Hodens machend. Die von den Hoden ausgehenden Samenleiter stellen längere oder kürzere, meist dünnwandige Schläuche dar, mit nur schwacher Muskulatur. Fast stets stehen mit ihnen Drüsen (Mesadenien) in Verbindung; außerdem befinden sich an ihrem hinteren Ende oft blasenförmige Erweiterungen (Samentaschen oder Vesiculae seminales), zur Aufsammlung des Samens. Wo die Samenleiter sehr lang sind, können sie in ihrem Verlaufe an einer Stelle knäuelförmig zu einer Art Nebenhoden aufgewunden sein. Der unpaare Endkanal (Ductus ejaculatorius) unterscheidet sich von den paarigen Samenleitern einmal durch eine sehr starke Muskulatur und sodann durch den Besitz einer chitinösen Intima. Auch ihm kommen Anhangsdrüsen zu (Ektadenien), deren Zahl und Form sehr verschieden sein kann.

III. Fortpflanzung.

1. Die Keimzellen. Das Insektenei besteht aus Eizelle und Eischale (Chorion). Die Eizelle ist meistens reichlich mit Nahrungsdotter versehen, der die inneren Partien des Eies einnimmt, während der Bildungsdotter (Protoplasma) die Oberfläche als mehr oder weniger dicke Schicht (Keimhautplastem) überzieht. Nur wenige Insekteneier können als dotterarm bezeichnet werden, nämlich von solchen Insekten, die entweder als sehr kleine Larven das Ei verlassen, oder bei denen auf andere Weise für die Ernährung des Eies gesorgt ist. Das Keimbläschen des reifenden Eies ist in den zentralen Partien gelagert und zeigt sich als großer bläschenförmiger mit spärlichem Chromatingerüst versehener Zellkern. Gegen das Ende der Eireifung rückt er an die Oberfläche des Eies, um sich in die Richtungsspindel umzuwandeln. Die äußerste Schicht der Eizelle ist zu einer feinen völlig homogenen und strukturlosen Haut, der Dotterhaut (Membrana vitellina) erstarrt. Die eigentliche Eischale (Chorion), die die so gestaltete Eizelle umgibt, wird nicht von der Eizelle, sondern von den Follikelzellen der Eiröhren ausgeschieden und besteht aus einer Substanz, die eine oberflächliche Aehnlichkeit mit Chitin hat, sich aber von ihm durch den Gehalt an Schwefel und einige andere chemische Eigenschaften unterscheidet. Zuweilen zerfällt das Chorion wieder in zwei Schichten, das Exo- und Entochorion. Sie ist außer von mehr weniger zahlreichen feinsten Poren, die vielleicht zur Atmung dienen, stets von einem oder mehreren dicht beieinanderstehenden größeren Kanälen durchbohrt, den sogenannten Mikropylen, für den Durchtritt der Spermatozoen. Meist ist die Umgebung der Mikropyle durch eine besondere Struktur der Schale ausgezeichnet, oder aber es kommen auch ganz komplizierte Mikropylenapparate vor, aus Anhängen aller Art bestehend. Die Lage der Mikropyle ist gewöhnlich an dem im Mutterleib gegen das Kopfende zu gerichtete Eipol, dem sogenannten vorderen Eipol. — Die Gestalt der Eier ist ungeheuer mannigfaltig (Fig. 23), am häufigsten ist die längliche ovale, schwach gekrümmte Form, dann kommen aber auch

kurz ovale, vollkommen runde, halbkugelförmige, brotförmige, ganz flache scheibenförmige, kahnförmige usw. vor. Dazu kommen die verschiedensten Fortsätze, Anhänge, Rippen, Warzen usw., welche den Eiern mit-

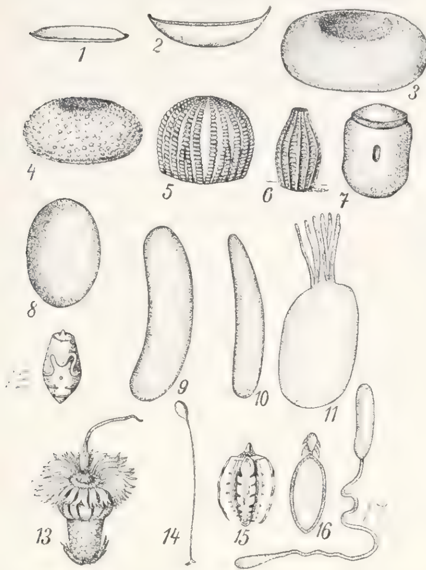


Fig. 23. Verschiedene Eiformen. 1 Tortrix, 2 Lyda, 3 Nonne, 4 Thecla, 5 Oeneis (Tagfalter), 6 Pieride, 7 Pentastoma, 8 Melolontha, 9 Biene, 10 Locustide, 11 Nepa, 12 Phasmide, 13 Menopon (Federling vom Pfau), 14 Chrysopa, 15 Phyllium, 16 Oestride, 17 Cynipide. Aus Escherich Forstinsekten.

unter die zierlichsten, an Seeigel, Pflanzensamen, Blüten usw. erinnernde Formen verleihen können. Manche Eier gleichen Krügen mit Deckeln (Pentatoma), andere sitzen auf langen dünnen Stielen (Chrysopa). Die Eianhänge dienen verschiedenen Zwecken: als Haftapparate, zur Atmung usw.

Die Samenfäden der Insekten weisen in ihren Einzelheiten große Verschiedenheiten auf; so ist der Kopf in Form, Zusammensetzung und Größe sehr variabel: bei den einen Insekten in einer feinen Spitze endend, bei den anderen in feinen Knöpfchen bei wieder anderen in einem Anker oder in mehreren übereinanderliegenden Knöpfchen. Auch der Schwanz ist in seinem feineren Aufbau höchst mannigfalitg und besteht bei den einen aus mehr, bei den anderen aus weniger nebeneinanderliegenden und verschieden struktuierten Fasern. Häufig sind mehrere Samenfäden (zwei bis mehrere) mit ihren Köpfen entweder direkt miteinander verbunden, oder um einen axialen Körper befestigt, während die Schwänze freibleiben (Spermatozeugma). Bei manchen Heuschrecken reihen sich die Köpfe in linearer Anordnung derart aneinander, daß die frei abstehenden Schwänze seitlich ansitzen, wie die Federfahnen dem Schaft. Meist ist der Samen in eine feste, von den Anhangsdrüsen abgesonderte Hülle eingeschlossen (Samenpatrone oder Spermatophor).

2. **Die Begattung.** Die Art und Weise, wie die Copula ausgeführt wird, ist ungemein verschieden: manche Insekten begatten sich im Fluge (z. B. Fliegen, Bienen, Ameisen usw.), manche im Laufen oder Schwimmen, manche im Sitzen, die meisten am Tage, andere auch in der Nacht usw. Auch die Stellung, die sie dabei einnehmen, ist sehr mannigfaltig: entweder sitzen die beiden Geschlechter aufeinander (meist das Männchen auf dem Weibchen, selten, z. B. bei dem Floh, umgekehrt), so daß sie also in die gleiche Richtung sehen, oder sie sitzen hintereinander, Hinterende gegen Hinterende gekehrt, wobei sie meist in die entgegengesetzte Richtung sehen. Doch können die so verbundenen Tiere sich auch mehr oder weniger gegeneinander abbiegen, sowohl seitlich als auch ventralwärts. Bei Chloëon sind die beiden Geschlechter während der im Fluge stattfindenden Copula, Bauch gegen Bauch gewandt, wobei das Männchen den Thorax des über ihm befindlichen Weibchens mit den Vorderbeinen umklammert. Ganz abweichend ist die Kopulationsstellung bei den Libellen, bei deren Männchen das Kopulationsorgan weit getrennt von der Geschlechtsöffnung, am zweiten Hinterleibsring gelegen ist. Das zur Begattung schreitende Männchen bringt zunächst sein Hinterleibsende zu den Kopulationsorgan, dieses mit Samen zu füllen, und ergreift dann das Weibchen mit den am Hinterende befindlichen Zangen am Nacken, um es so mit sich auf den Hochzeitsflug zu ziehen; während desselben biegt das Weibchen seinen Hinterleib so um, daß es mit seinem Ende das Kopulationsorgan des Männchens erreicht. — Die Dauer der Copula kann sehr verschieden sein, von wenigen Minuten bis mehreren Stunden, ja Tagen; bei den meisten Insekten ist es mit einer einmaligen Begattung getan, doch gibt es auch nicht selten Fälle, in denen die Männchen eine öftere Begattung mit demselben oder auch mit verschiedenen Weibchen ausführen. Bei manchen Insekten ist Polygamie die Regel, wie bei einem großen Teil der Borkenkäfer; auch bei den Schwimmkäfern und den Chrysomeliden ist sie des öfteren festgestellt worden. Polyandrie ist viel seltner. Wiederholte Begattung eines ♀ durch dasselbe ♂ kommt dagegen häufig vor: Zwei Dytiscus ♀♀ wurden von einem ♂ in 5½ Monaten 14mal und zwei Lucanus von einem ♂ in zwei Tagen fünfmal begattet. Gewisse Borkenkäfer bedürfen, nachdem sie einige Eier abgelegt, stets wieder einer er-

neuten Begattung, ebenso muß der Termitenkönigin bei ihrer enormen Eiproduktion von Zeit zu Zeit wieder neuer Samenvorrat von dem mit ihr zusammengesperrten Männchen zugeführt werden. Bei manchen Insekten ist die vollzogene Begattung an äußerlich sichtbaren Zeichen, den sogenannten Begattungszeichen, zu erkennen, wie z. B. an den abgerissenen Teilen des Penis in der Scheide der Bienenkönigin, oder an der weißen Platte an den letzten Hinterleibssegmenten des Dytiscusweibchens. Begattungen zwischen verschiedenen Insektenarten werden nicht selten beobachtet, und bei Schmetterlingen kennen wir auch eine ganze Reihe von Bastarden (allerdings meistens künstlich gezüchtet). Wenn Bastardierungen bei der enormen Zahl von Insektenarten, die sich vielfach doch überaus nahe stehen, nicht noch viel häufiger sind, so mögen neben psychischen Momenten (verschiedene Gerüche usw). auch die gerade bei nahestehenden Arten oft recht abweichend gebauten Genitalanhänge dazu beitragen.

3. **Parthenogenesis.** Das Vorkommen der Parthenogenese wurde überhaupt zum erstenmal bei Insekten entdeckt (bei Bienen durch Dzierzon, und bei Psychiden durch Siebold); sie tritt bei ihnen verhältnismäßig häufig auf, und nur entweder als anormale Erscheinung oder als normaler Fortpflanzungsmodus. Die anormale (exzeptionelle) Parthenogenese liegt da vor, wo für gewöhnlich die amphigone Fortpflanzung stattfindet, und nur ausnahmsweise auch unbefruchtete Eier zur Entwickelung gelangen. Wir kennen solche Fälle vor allem bei Schmetterlingen (Liparis dispar, similis, Bombyx pini), dann auch bei Hemipteren, Blattwespen usw. Die normale Parthenogenese tritt entweder gemischt mit Amphigonie auf, oder aber, wenn auch viel seltener, rein. Im ersteren Fall kann sie direkt neben dem zweigeschlechtlichen Fortpflanzungsmodus vorkommen, so daß die Kinder einer Mutter teils aus befruchteten teils aus unbefruchteten Eiern hervorgehen (Bienen, Ameisen usw.); — oder aber die amphigone und parthenogenetische Fortpflanzung wechseln in den verschiedenen Generationen miteinander ab, so daß sämtliche Kinder einer Mutter entweder nur aus befruchteten oder nur aus unbefruchteten Eiern hervorgehen (alternierende Parthenogenese). Letztere kann wiederum unregelmäßig oder regelmäßig sein: bei der unregelmäßigen Form folgt eine unbestimmte mitunter sehr große Zahl parthenogenetischer Generationen, ehe wieder Männchen auftreten, bei der regelmäßigen Form wechseln ein- und zweigeschlechtliche Generationen in einem annähernd bestimmten regelmäßigen Zyklus miteinander ab (Heterogonie). Die einfachste Form der Heterogonie ist die, bei der je eine gamogenetische und eine parthenogenetische Generation miteinander abwechseln, wie dies bei den Gallwespen der Fall ist. Die beiden Generationen unterscheiden sich hier nicht nur in der Form der Tiere, sondern auch in der Gestalt der von ihnen erzeugten Gallen, so daß man früher die beiden Generationen als zu verschiedenen Arten, ja Gattungen gehörig aufgefaßt hat. So schlüpfen z. B. aus den großen fleischig schwammigen, an den Triebenden unserer Eichen so häufig vorkommenden sogenannten Kartoffelgallen männliche (geflügelte) und weibliche (ungeflügelte) Gallwespen heraus, die unter dem Namen Tereas terminalis beschrieben wurden. Nach der Begattung steigt das Weibchen an die Wurzeln der Eiche hinab, um in dieselben seine Eier abzusetzen. Als Folge davon entwickeln sich Wurzelgallen, die ausschließlich ungeflügelte Weibchen ergeben, die sich von den gamogenetischen wesentlich unterschieden und daher auch besonders benannt wurden (Biorhiza aptera); diese erklettern die Triebspitze, um die Terminalknospen mit Eiern zu belegen, worauf jene Kartoffelgalle zur Entwickelung gelangt. Wesentlich komplizierter ist die Heterogonie bei vielen Pflanzenläusen, z. B. bei den Chermiden, bei denen zwischen je zwei gamogenetischen Generationen eine größere Anzahl von parthenogenetischen auftreten, welch letztere auch unter sich wieder Verschiedenheiten aufweisen. Da haben wir 1. die zweigeschlechtliche Generation, die aus zwerghaft kleinen ungeflügelten ♂♂ und ♀♀ besteht (Sexuales). Dieselben treten nur einmal im Jahre auf (Herbst), um auf der Fichte ein sogenanntes Winterei abzulegen. Aus diesem kommt 2. ein ebenfalls flügelloses Weibchen hervor (Fundatrix oder Stammutter), die auf der Fichte eine Galle erzeugt. Die Fundatrix bringt 3. eine Anzahl Kinder hervor (parthenogenetisch natürlich), und zwar wieder nur Weibchen, die aber diesmal geflügelt sind; sie wandern von der Fichte aus auf eine andere Baumart (Lärche, Kiefer, Tanne) und werden deshalb als Migrantes alatae (auch Fundatrigeniae oder Cellares) genannt. Hier erzeugen diese 4. wiederum parthenogenetisch die sogenannte Virginogeniae oder Emigranten, das sind ebenfalls (wenigstens meistens) flügellose Weibchen, die auf der gleichen Baumart verbleiben. Diese können nun im Lauf des Jahres in mehreren gleichartigen Generationen auftreten, bis im Frühjahr des folgenden Jahres andere Formen sich entfalten (die Sexuparae), die geflügelt sind und wieder zur Gallenpflanze zurückwandern, um dort Eier zweierlei Geschlechts zu legen, aus denen die kleinen flügellosen ♂♂ und ♀♀ hervorgehen, von denen wir ausgegangen

sind. Dieser fünfteilige Zyklus kann noch komplizierter werden, indem die Emigranten sich in mehrere Formen gliedern können, die als Hiemales und Aestivales unterschieden werden. Die Hiemales erzeugen meist wieder ihresgleichen und auch Aestivales; und ebenso erzeugen die Aestivales sowohl ihresgleichen als auch Hiemales. Nur aus den Aestivales gehen Sexuparae hervor, während die Hiemales die Sexuparapotenz verloren haben. So kann also neben dem fünfteiligen Hauptkreis noch ein besonderer parthenogenetischer nur aus Hiemales bestehender Kreis nebenher laufen. — Bei manchen Chermesarten (piceae, strobi, nüsslini) sind die Sexuales, Sexuparae usw. in Wegfall gekommen, so daß nur der auf der Nichtgallenpflanze sich abspielende Kreis übrigbleibt, und also reine, ausschließliche Parthenogenese vorliegt. — Die Parthenogenese kann auch geographisch begrenzt sein; so pflanzt sich Psyche helix an manchen Gegenden nur parthenogenetisch fort, während an anderen Orten auch Männchen auftreten.

4. Pädogenesis. Diese stellt eine besondere Art der Parthenogenese dar, bei welcher das betr. Weibchen sich bereits im Larvenstadium fortpflanzt; sie kommt bei einer unter alter Baumrinde lebenden Gallmückenlarve (Miastor metroloas) vor. Es entwickeln sich hier die Anlagen der Eiröhren, ohne zur Bildung von Ausfuhrgängen zu kommen. Die Eiröhren zerfallen vielmehr in einzelne Abschnitte, die aus je einem Eifach mit Eizelle und Epithel und Dotterfach bestehen. Jede Eizelle entwickelt sich auf Kosten der Dotterzellen zu einem Embryo, der die Eihülle durchbricht, sich von dem Fettkörper und den übrigen zerfallenden Organen des Muttertieres ernährt (Fig. 24), bis schließlich nur die Chitinhülle des letzteren übrig bleibt, die endlich von den Tochterlarven gesprengt wird. Letztere erzeugen entweder selbst wieder pädogenetisch Junge oder verwandeln sich nach vorhergegangener Verpuppung in die Imagines, sowohl ♂♂ als ♀♀. Auf diese gamogenetische Generation folgen dann wieder eine oder mehrere pädogenetische Generationen, so daß also eine Art Heterogonie vorliegt.

5. Polyembryonie. Die Erscheinung der Polyembryonie besteht darin, daß aus einem einzigen Ei eine ganze Anzahl Embryonen hervorgehen, die zu richtigen Imagines sich entwickeln. Sie wurde von Marchal bei einigen Schlupfwespen, dem in Hyponomeuta schmarotzenden Encyrtus fuscicollis und dem in der Hessenfliege schmarotzenden Polygnotus minutus entdeckt. Der Vorgang spielt sich etwa folgendermaßen ab: das im Wirtstier befindliche Ei teilt sich zunächst in fünf Furchungskerne, einen sehr großen exzentrisch gelegenen und vier kleine. Ersterer, der sogenannte Paranucleus wächst zu einem Nährgewebe (Trophammnion) heran, während die anderen vier Kerne den Ausgangspunkt für die Vermehrung der Embryonen bilden. Wenn diese sich auf 8 bis 10 vermehrt haben, bildet sich aus dem Gewebe des Wirtes um das Ei eine Cyste, die mit dem riesigen Wachstum des Eies sich in gleichem



Fig. 24. Pädogenetisch sich fortpflanzende Gallmückenlarve mit Tochterlarven. Aus Hertwig.

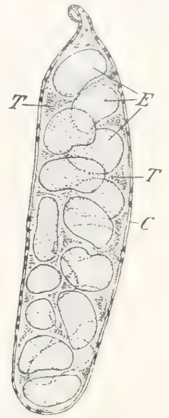


Fig. 25. Polyembryonie von Encyrtus fuscicollis. Ei mit 17 Embryonen (E); Tr Trophamnion; C Cystenhülle. Nach Silvestri. Aus Escherich.

Schritt ausdehnt (Fig. 25). Gegen das Ende der Entwickelung ist das Ei zu einem ca. 3 bis 4 mm langen Schlauch, mitunter mit verschiedenen Seitensprossen, herangewachsen, welcher etwa 100 Morulae enthält; aus jeder Morula entsteht eine Larve resp. Imago. Alle aus einem Ei hervorgehenden Imagines gehören dem gleichen Geschlecht an.

6. Eiablage. Die Zahl der Eier, die ein Weibchen ablegen kann, schwankt zwischen einigen wenigen und vielen Millionen (Pulex etwa 12, Necrophorus etwa 30, Bombyx mori etwa 500, Arctia caja etwa 1500, die sozialen Wespen 20 bis 30000, die Honigbiene etwa 60000 und die Termiten bis zu vielen Millionen). Die Eiablage wird bei der Mehrzahl der Insekten in kürzester Zeit erledigt, bei anderen erstreckt sie sich jedoch über Wochen, Monate und Jahre, indem jedesmal nur ein kleiner Teil der Gesamtzahl oder gar nur ein Ei abgelegt wird. Die Eier werden gewöhnlich da abgelegt, wo die aus-

kommenden Larven die ihnen zusagenden Lebensbedingungen, vor allem die nötige Nahrung finden; so legen die Schmetterlinge ihre Eier in der Regel an der Pflanze ab, die die Raupe als Nahrung nimmt; diejenigen Insekten, deren Larven an Wurzeln leben, versenken ihre Eier in die Erde; Mist und Aaskäfer legen ihre Eier an tierische Exkremente oder an Tierleichen; die Florfliege, deren Larven sich von Blattläusen nähren, setzen ihre gestielten Eier auf mit Blattläusen bevölkerte Blätter; wo die Larven an das Wasser gebunden sind (Ephemeriden, Libellen usw.), werden die Eier in das Wasser abgelegt. Die Borken-, Bockkäfer usw., deren Larven unter Rinde leben, legen auch ihre Eier in besonders dafür genagte Gänge ab; sie wählen meistens eine bestimmte Holzart, und nehmen dabei auch auf den Gesundheitszustand der Bäume Rücksicht, indem die einen nur völlig gesunde, andere nur kränkelnde und wieder andere nur abgestorbene Bäume belegen. Die Blattwickler (Rhynchites) versetzen die Blättter, in welchen die Eier eingewickelt werden, durch Anstechen der Blattstiele in einen der Larve zusagenden Zustand; die parasitischen Insekten legen ihre Eier innen oder außern auf den Körper ganz bestimmter Raupen usw., von deren Säften die Larven sich nähren. Welch fabelhafter Spürsinn ihnen dabei zukommt, zeigt das Beispiel der großen Ichneumonen (Rhyssa), welche ihre Eier mit Hilfe ihrer langen Legebohrer den tief im Holz sitzenden Holzwespenlarven zuführen. Eine Reihe von Insekten fügen zu den Eiern die für die auskommenden Larven nötige Nahrung besonders zu, wie die Grabwespen und viele andere solitäre Wespen und Bienen. — Die Form der Eigelege ist ungemein verschieden und oft sehr charakteristisch für die einzelnen Arten; so legt z. B. der Ringelspinner seine Eier in Form von „Eiringel" um dünne Zweige ab, der Kiefernspanner in linearer Anordnung (in „Eizeilen") an den Kiefernnadeln, der Eichenprozessionsspinner in Form einer regelmäßigen einschichtigen Platte, ebenso viele Käfer und Wanzen. — Die Weibchen sorgen meistens auch dafür, daß die Eier möglichst vor Feinden und Witterungseinflüssen usw. geschützt sind, entweder dadurch, daß sie die Eier an versteckten Orten, in Ritzen, unter Rindenschuppen, unter Steinen usw. ablegen, oder dadurch, daß sie die Eier mit besonderen Schutzvorrichtungen umgeben. Mantis, Blatta, Hydrophilus u. a. bringen ihre Eier in besonders verfertigten Eikapseln unter; die im Wasser abgelegten Eier werden häufig mit Gallerte umgeben; die Feldheuschrecken bilden Schutzgehäuse aus Sand um die Eier; gewisse Blattwespen, Wasserwanzen, Zikaden usw. schieben ihre Eier in Taschen, die sie in das Pflanzengewebe sägen. Vielfach besteht auch die Gewohnheit, die Eier mit Haaren, Schuppen oder erstarrten Sekreten zu bedecken; hierher gehören die „Eischwämme" des Schwammspinners und Goldafters, die „Schuppenkolben" des Kiefernprozessionsspinners, die „Wollringel" des Birkenspinners, der „Schaumfleck" des Weidenspinners, die Wachswolle der Pflanzenläuse usw. Manche Weibchen schleppen auch ihre Eier längere Zeit mit sich herum, wie gewisse Perliden und die Ephemeriden. Endlich üben auch viele Insekten einen direkten Eischutz aus; unter den einzellebenden Insekten sind es allerdings nur wenige; wie die Forficuliden, deren Weibchen neben den abgelegten Eiern verbleiben, um sie gegen Angriffe zu verteidigen, ferner Gryllotalpa und gewisse Wanzen (Elasmosthetus). Eine amerikanische Tabanide (Goniops) bewacht mitunter eine Woche lang die auf einem Blatt abgelegten Eier, wobei sie nahende Feinde durch ein lautes summendes Geräusch abzuschrecken sucht. Bei den sozialen Insekten finden wir den direkten Schutz ganz allgemein, indem hier die Eier von Tausenden von mutigen und wehrhaften Arbeitern und Soldaten bewacht, beschützt und gepflegt (beleckt, in die jeweils zusagend temperierten Räume geschleppt usw.) werden. — Ein direkter Eischutz liegt auch noch da vor, wo die Eier sich im Mutterleib entwickeln, was vor allem bei gewissen Fliegen, dann einigen Käfern (Staphylinen) und anderen Insekten vorkommt.

7. Embryonalentwickelung. Die Furchung verläuft bei den Insekten ganz allgemein nach dem superfiziellen Typus. Der (bei den befruchteten Eiern aus der Vereinigung des Spermakernes mit dem ♀ Pronucleus hervorgegangene) Furchungskern rückt nach dem Inneren des Eies, um sich da durch indirekte Kernteilung zu vermehren. Die daraus hervorgehenden Tochterkerne umgeben sich mit Bildungsplasma und rücken unter fortwährender Vermehrung durch den Dotter hindurch, nach der Oberfläche, wo sie mit dem daselbst befindlichen Keimhautplastem verschmelzen, und nun durch Teilung in einzelne den Furchungskernen entsprechende Zellterritorien ein einschichtiges Epithel bilden, welches das Ei umgibt und als Blastoderm bezeichnet wird. Ein Teil der Furchungszellen ist im Dotter zurückgeblieben und werden zu sogenannten „Dotterzellen". Die Blastodermzellen weisen zunächst auf der ganzen Oberfläche des Eies gleiche Gestalt und Größe auf, bald aber macht sich eine Differenzierung geltend, derart, daß die Zellen der Rückenseite abflachen zu einem dünnen Plattenepithel, während die der Ventralseite angehörigen Zellen sich dicht anein-

anderdrängen und zu einem hohen Zylinderepithel auswachsen. Die auf diese Weise entstandene ventrale Verdickung des Blastoderms (Ventralplatte) stellt den Ausgangspunkt für die Bildung des Keimstreifs dar, der durch Einstülpung oder Einwucherung usw. bald mehrschichtig wird, und ein äußeres und ein inneres, resp. unteres Blatt unterscheiden läßt. Der Keimstreif bleibt nicht unmittelbar an der Oberfläche liegen, sondern wird dadurch, daß von seinen Rändern her Falten sich erheben, unter die Oberfläche versenkt. Indem nun die Falten (Amnionfalten) von allen Seiten sich über den Keimstreif ausdehnen und den letzteren vollständig überwachsend, sich miteinander vereinigen, wird eine geschlossene Höhle, die Amnionhöhle, gebildet. Es wird jetzt der Keimstreif von einer doppelten Hülle bedeckt, der aus dem äußeren Blatt der Amnionfalte hervorgegangenen Serosa, die kontinuierlich in den unveränderten Teil des Blastoderms übergeht, und dem aus dem inneren Blatte der Amnionfalte hervorgegangenen Amnion, welches an den Rändern des Keimstreifs kontinuierlich in das Ektoderm des letzteren übergeht. Bei einer Reihe von Insekten ist der Keimstreif noch tiefer versenkt, so daß zwischen Amnion und Serosa eine Schicht Dotter gelegen ist (immerser Typ im Gegensatz zu dem superfiziellen Typ). Diese tiefe Verlagerung in den Dotter kann entweder dadurch zustande kommen, daß die Ventralplatte sich einstülpt (invaginiert) (Fig. 26), vom hinteren Ende beginnend und nach vorne zu fortschreitend (Libellen), — oder aber dadurch, daß der Keimstreif bei sehr früher Faltenbildung in seiner Gesamtheit unter Beibehaltung seiner Orientierung, in den Dotter rückt (Schmetterlinge). Im ersteren Fall, bei dem invaginierten Keimstreif, ist durch den Einstülpungsprozeß die Orientierung natürlich umgekehrt geworden, so daß das Vorderende des Embryos dem hinteren Eipol und das Hinterende dem vorderen Eipol zugekehrt ist; es findet daher vor der völligen Reifung des Embryos eine Umrollung statt, bei welcher der Embryo eine rotierende Bewegung um seine Querachse erleidet und gleichzeitig aus der Amnionhöhle herausgestülpt wird. Dies geschieht unter Zerreißung des Amnions und Verschmelzung von dessen Enden mit der Serosa. Bei den Käfern finden sich die beiden Keimstreiftypen (der immerse und superfizielle) vereinigt, indem der vordere Teil des Keimstreifs superfiziell bleibt, der hintere dagegen durch Invagination immers wird, wobei das hinterste Ende dorsal umgeschlagen erscheint. Bei niederen Insekten (Machilis) fehlen die eigentlichen Embryonalhüllen, dagegen rückt der Embryo in eine tiefe Einkerbung des Dotters, an deren Grund er zu liegen kommt. Die die Einkerbung auskleidende Schicht entspricht der vorderen und hinteren Amnionfalte der anderen Insekten; sie wird, da sie keine

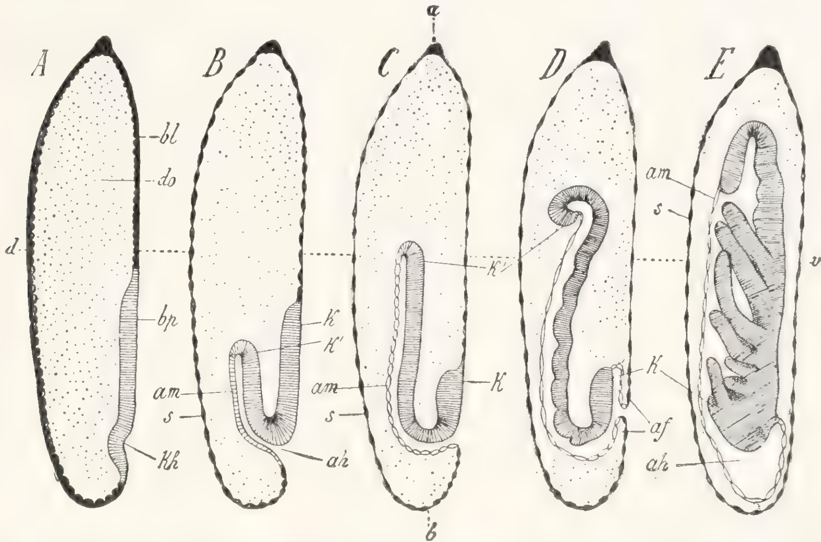


Fig. 26. Schematische Darstellung der Entwickelung des invaginierten Keimstreifs. v Ventralseite, d Dorsalseite, a vorderer, b hinterer Eipol, af Amnionfalte, ah Amnionhöhle, am Amnion, bl Blastoderm, bp Bauchplatte, do Nahrungsdotter, K Kopfende, k[1] Analende des Keimstreifs, s Serosa. Aus Korschelt und Heider.

eigentliche Keimhülle darstellt, als Proamnion bezeichnet, ebenso wie die Serosa als Proseroa. Bei Lepisma wird der Embryo in das Innere des Nahrungsdotters invaginiert, und damit gleichzeitig das Amnion mit hineingezogen, welches dort einen inneren Hohlraum, die Amnionhöhle, begrenzt; allerdings ist dieselbe noch nicht völlig geschlossen, indem die beiden Keimhüllen am Amnionporus ineinander übergehen. Lepisma stellt so eine Zwischenform zwischen Machilis und den höheren Insekten dar, wie sich andererseits Machilis an Scolopendra anschließt (Heymons). — Bei der weiteren Entwickelung des Embryo ziehen sich Serosa wie Amnion zusammen, degenerieren und gehen alsdann im Nahrungsdotter zugrunde. In der Regel pflegt hierbei die Serosa in der dorsalen vorderen Region des Eies in Form eines kompakten Organes (Dorsalorgan) in den Dotter eingesenkt zu werden und dann erst zu zerfallen.

Die Segmentierung des Keimstreifs macht sich gewöhnlich schon recht frühzeitig bemerkbar, mitunter schon zu einer Zeit, da die Bildung des unteren Blattes noch im Beginne ist. Wir unterscheiden an dem völlig segmentierten Keimstreif den primären Kopfabschnitt oder das Acron, welches die Mundöffnung trägt und durch seitliche Ausbreitungen, die sogenannten Kopflappen, besonders auffällt, sodann das Analstück oder Teslson mit der Afteröffnung, und zwischen diesen beiden die Rumpfsegmente, 19 an der Zahl, über deren Verwendung oben bereits einiges erwähnt wurde. Meistens erfolgt die Segmentierung in der Reihenfolge von vorn nach hinten, indem zuerst die Kopf-, dann die Brust- und zuletzt die Hinterleibssegmente zur Ausbildung gelangen. Doch können bei manchen Insekten auch ziemlich gleichzeitig alle Segmente angelegt werden. Nach vollendeter Segmentierung erfolgt meist die Bildung des Vorder- und Hinterdarms durch Einstülpung des Ektoderms, und ferner die Anlage von Oberlippe und Clypeus, welche als eine den Vorderrand der primären Kopfregion einnehmenden Vorwulstung entsteht. — Fast gleichzeitig erscheinen die Extremitäten als taschenförmige im allgemeinen nach hinten gerichtete Ausstülpungen der Segmentoberfläche: Als erstes Paar die Antennenanlagen, die zunächst postoral gelagert sind, um erst später neben resp. über den Mund zu rücken; dann die drei Kieferpaare, die entsprechend ihrer späteren Gestalt bereits in ihrer Anlage abweichende Formen erkennen lassen, dann die drei Beinpaare und endlich die Anlagen abdominaler Extremitäten, die der Lage und der Art ihrer Entwickelung nach durchaus den Extremitätenanlagen der vorhergehenden Segmente entsprechen. Bei vielen Insekten zeichnen sich die Anlagen des ersten Abdominalsegmentes durch besondere Größe und Form aus. Die abdominalen Extremitätenanlagen kommen zum größten Teil wieder zur Rückbildung, nur einige bleiben erhalten, um entweder als lange fühlerförmige Anhänge oder Zangen am 11. resp. 10. Segment (Cerci), oder als Gonapophysen Verwendung zu finden. Auch die Afterbeine der Schmetterlings- und Blattwespenlarven werden auf die abdominalen Extremitätenanlagen bezogen; ebenso dürfen wir in den Ventralgriffeln (Styli), die bei niederen Insekten (Machilis, Lepisma usw.) an einem Teil der Abdominalsegmente vorkommen, Reste von Hinterleibsextremitäten erblicken. Die sackförmigen Ausstülpungen der Extremitätenanlagen sind in ihrem Inneren von Beginn ihrer Entwickelung an mit Mesoderm erfüllt, entweder in ungeordneten Zellmassen oder als Divertikel der Cölomsäckchen. — Auch die Anlage des Nervensystem macht sich schon frühzeitig, gewöhnlich schon vor dem Auftreten der Extremitäten an der Oberfläche des Keimstreifs bemerkbar und zwar als zwei neben der Medianlinie nach der Länge des Keimstreifs verlaufende Wülste (Primitivwülste) und als eine zwischen diesen beiden gelegene Rinne (Primitiv- oder Neuralrinne), indem erweiterte Stellen (Ganglienanlagen) mit eingeengten Stellen (Längskommissuren) segmentweise abwechseln. Die Primitivwülste gehen vorne direkt in die Kopflappen über, so daß also die Anlage des Gehirns und der Bauchganglienkette von Anfang an in Zusammenhang stehen. — Als weitere auffallende Oberflächenbildung am Keimstreif treten die Tracheenanlagen auf als segmentweise sich wiederholende Ektodermeinstülpungen, und zwar gewöhnlich am Meso- und Metathorax und den ersten 8 Abdominalsegmenten. Aus den Mündungen der Einstülpungen entwickeln sich später die Stigmen. — Die Ausbildung der definitiven Körpergestalt vollzieht sich in der Weise, daß die Seitenränder des Keimstreifs in die Breite wachsen, wobei sie sich an der Oberfläche des Nahrungsdotter dorsalwärts emporschieben, bis sie am Rücken in der Mittellinie zusammenstoßen und miteinander verwachsen. So entstehen die Seitenteile und die Rückenpartien des Larvenkörpers, während der Nahrungsdotter nun vollständig in das Innere des Embryos aufgenommen wird und zum Schluß das Lumen der Mitteldarmanlage erfüllt.

Die Keimblätterbildung der Insekten ist, trotzdem zahlreiche Untersuchungen darüber angestellt sind, noch nicht völlig

geklärt, und es stehen sich heute zwei prinzipiell verschiedene Anschauungen gegenüber. Die eine (von Heymons begründete) geht dahin, daß das Entoderm in den Dotterzellen zu erblicken ist; die andere dagegen läßt das Entoderm aus dem Blastoderm gleichzeitig (oder sogar schon etwas früher) mit der Bildung des unteren Blattes hervorgehen. Heymons erblickt eine Stütze für seine Theorie darin, daß bei Lepisma, Campodea und den Odonaten der Mitteldarm sich ausschließlich oder zum größten Teil aus den Dotterzellen entwickelt, und ferner daß bei den höheren Insekten, bei denen die Dotterzellen sich nicht mehr am Aufbau des Körpers beteiligen, nach seinen Untersuchungen kein besonderes Keimblatt der Mitteldarmbildung zugrunde zu liegen, sondern letztere direkt vom Ektoderm her, d. h. von den ektodermalen Vorder- und Hinterdarmeinstülpungen, ihren Ausgang zu nehmen schienen. Das Entoderm der höheren Insekten wäre danach nur in Form einer abortiven Anlage vorhanden. Das Gastrulastadium würde nach dieser Auffassung durch die Prozesse der Dotterzellenbildung gegeben sein und also zeitlich mit der Blastodermbildung zusammenfallen. Das Blastoderm wäre dann natürlich als Ektoderm aufzufassen, aus dem sich das Mesoderm erst später entwickelt. Die von Heymons vertretene Anschauung der ektodermalen Entstehung des Mitteldarms hat zwar eine Reihe von Anhängern gefunden, andererseits aber auch Widerspruch erfahren, und in der neueren Zeit hat man sich ziemlich allgemein wieder der schon früher (d. h. vor der Aufstellung der Heymonsschen Hypothese) geltenden Anschauung angeschlossen, wonach auch bei den höheren Insekten der Mitteldarm aus einem typischen Entoderm seine Entstehung nimmt. Nach dieser Auffassung geht die Keimblätterbildung folgendermaßen vor sich: Die ursprüngliche Keimstreifenanlage besteht wie oben schon erwähnt zunächst aus einer einzigen Zellage (Ventralplatte); sie wird bald zweischichtig, indem eine zweite untere Schichte von Zellen hinzukommt, welche als „unteres Blatt" bezeichnet wird. Die Bildung des „unteren Blattes" von der in der Medianlinie auftretenden Primitivrinne aus kann auf verschiedene Weise geschehen: 1. durch Zelleinwucherungen, 2. durch Einstülpung, wodurch die mittlere Partie der Ventralplatte (Mittelplatte) zu einem Rohr eingekrümmt wird, und 3. durch seitliche Ueberschiebung, wobei die Mittelplatte sich in die Tiefe versenkt (ohne sich zu einem Rohr einzukrümmen), während die beiden seitlichen Platten ohne Faltenbildung sich über die Mittelplatte vorschieben, bis sie sich in der Medianlinie miteinander vereinigen. Diese drei Bildungsmodi des unteren Blattes finden sich häufig an ein und demselben Keimstreif vereinigt, indem die vordere Region nach diesem, die mittlere oder hintere Region nach jenem Typus entstehen kann. Das „untere Blatt" enthält sowohl Elemente des Mesoderms als des Entoderms und wird daher auch als Entomesoderm bezeichnet. Die Gastrulation ist danach nicht (wie nach der Heymonsschen Auffassung) mit der Blastodermbildung beendet, sondern sie beginnt erst nach abgeschlossener Blastodermbildung, und endet mit der Ausbildung des unteren Blattes; erst dann können wir auch die oberflächlich gelegene Schichte als Ektoderm bezeichnen. Das untere Blatt gliedert sich bald deutlich in das Mesoderm und Entoderm, indem die seitlichen Partien zum Mesoderm werden, während ein schmaler Medianstrang, der am vorderen und hinteren Ende in je einen größeren rundlichen Bezirk sich fortsetzt, das Entoderm repräsentieren (Fig. 27). Diese Bezirke stellen den vorderen und hinteren Entodermkeim (resp. Mitteldarmkeim) dar: von ihnen geht die Bildung

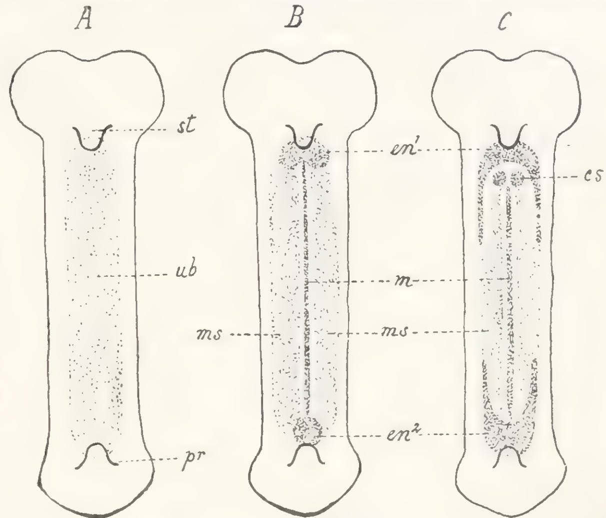


Fig. 27. Drei Schemen zur Darstellung der Differenzierungsvorgänge am unteren Blatte. es Subösophagealkörper, en¹ vorderer Mitteldarmkeim, en² hinterer Mitteldarmkeim, m Medianstrang, ms Mesodermstreifen, pr Proctodäum, st Stomodäum, ub unteres Blatt. Nach Nusbaum und Fuliński. Aus Korschelt und Heider.

des Mitteldarms aus (der vordere Entodermkeim sondert allerdings außerdem noch die beiden sogenannten „Subösophagealkörper ab, welche zum Teil Blutzellen liefern, zum Teil zur Bildung des Mitteldarmepithels beitragen und schließlich zugrunde gehen). Die beiden Entodermkeime treten mit den inzwischen entstandenen ektodermalen Stomo- und Proktodäaleinstülpungen in innige Verbindung und verschmelzen schließlich so vollkommen damit, daß eine Grenze zwischen beiden oft kaum mehr erkennbar ist. Vom vorderen wie vom hinteren Entodermkeim wachsen nun seitliche Fortsätze aus und streben einander entgegen, bis sie sich erreichen und bei gleichzeitiger seitlicher Verbreiterung (und unter Mithilfe der Zellen des Medianstranges) den Dotter völlig umwachsen und ein geschlossenes Rohr bilden, welches die ektodermalen Vorder- und Hinterdarmeinstülpungen miteinander verbindet. Das mitunter sehr frühe Auftreten der Entodermkeime und deren frühzeitiges Verwachsen mit den Prokto- und Stomodäaleinstülpungen können das völlige Fehlen von Entodermkeimen vortäuschen, und so zu der Anschauung führen, daß der Mitteldarm unmittelbar aus den ektodermalen Einstülpungen hervorgehe, — (so ist wohl das Zustandekommen der Heymon'schen Annahme zu erklären). — Wie die oben mitgeteilte abweichende Entstehung des Mitteldarms bei Lepisma, Campodea usw., bei denen der Mitteldarm unzweifelhaft aus den Dotterzellen entsteht, mit den hier geschilderten Verhältnissen der höheren Insekten in Zusammenhang gebracht werden kann, ist vorläufig noch schwer zu sagen, da wir über die Dotterzellen und ihre Entstehung noch nicht genügend unterrichtet sind; letztere kann auf die mannigfaltigste Weise vor sich gehen, sowohl durch Zurückbleiben von Furchungszellen bei der Blastodermbildung im Dotter, als auch durch Einwandern von Zellen von den verschiedensten Teilen der Oberfläche des Keimes. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß unter dem Namen Dotterzellen verschiedenartige Dinge zusammengefaßt werden. Jedenfalls wird man die Dotterzellen im allgemeinen den Entoderm mithinzurechnen, und in ihnen bei den höheren Insekten, bei denen sie sich nicht mehr am Aufbau des Körpers beteiligen, einen abortiven Teil des Entoderms zu erblicken haben.

In den zu beiden Seiten des Medianstranges hinziehenden Mesodermstreifen bilden sich segmentweise Höhlen aus, die Ursegmenthöhlen, um die die angrenzenden Mesodermzellen sich in Form eines Epithels ordnen, die Wand der Ursegmente oder Cölomsäcke bildend. Die definitive Leibeshöhle entsteht aber nicht von diesen Cölomsäcken aus, sondern gänzlich unabhängig davon, durch eine Abhebung des Keimstreifs vom Dotter (Schizocöl). Später allerdings treten die Cölomsäcke mit der definitiven Leibeshöhle in Kommunikation, indem in deren medianer Wand eine Spalte auftritt, durch welche ihr Lumen mit dem Lumen der Leibeshöhle in Verbindung tritt. Die Vereinigung der Cölomsäcke mit der definitiven Leibeshöhle wird später eine so innige, daß die ersteren nicht mehr als gesonderte Abschnitte der gesamten Leibeshöhle zu erkennen sind. Auf weitere Einzelheiten der Organbildung kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei nur noch auf die Genitalzellen hingewiesen, die durch die Art ihres Auftretens besonderes Interesse beanspruchen. Bei manchen Insekten (Dipteren, Aphiden) erscheinen sie nämlich schon ganz frühzeitig, sogar noch vor der Blastodermbildung. Es lösen sich hier eine (Cecidomyia) oder zwei (Chironomus) große körnchenreiche Zellen vom hinteren Pol des noch ungefurchten Eies ab („Polzellen"), die sich bald mehrfach teilen. Nach vollendeter Blastodermbildung rücken diese Polzellen zunächst zwischen die Blastodermzellen und dann ins Innere des Embryos, wo sie sich in späteren Stadien symmetrisch in zwei Gruppen anordnen und von den Zellen des umgebenden Gewebes umhüllt zur Genitalanlage sich umwandeln. Bei anderen Insekten (z. B. Orthopteren) treten die Genitalzellen erst später auf, wenn die Keimblätter schon gebildet sind; oder wenigstens sind sie erst in diesem späten Stadium als Genitalzellen zu erkennen. — Ist der Embryo fertig gebildet, so öffnet er die Eischale und schlüpft aus, indem er entweder durch seine Bewegungen die allmählich morsch gewordene Hülle sprengt, oder aber, wo beißende Mundwerkzeuge vorhanden sind, die Schale durchnagt. Vielfach sind auch besondere Apparate zur Sprengung der Eischale (Eisprenger) vorhanden, die gewöhnlich in Form eines unpaaren medianen Stachels oder einer Leiste oder eines Kammes im Stirnteil des Kopfes sitzen und nach der Erfüllung ihrer Funktion wieder beseitigt werden. Die Dauer des Eistadium ist ungemein verschieden und schwankt zwischen wenigen Stunden und vielen Monaten; sie hängt übrigens stark von äußeren Einflüssen (Temperatur und Feuchtigkeit) ab, indem sie dadurch wesentlich verlängert oder verkürzt werden kann.

8. Nachembryonale Entwickelung. Die aus dem Ei schlüpfenden jungen Insekten verhalten sich in den verschiedenen Ordnungen recht unterschiedlich: die einen gleichen in ihrem Habitus den Eltern, die anderen weichen mehr oder weniger von

ihren Eltern ab. Die letzteren lassen sich wieder in zwei Kategorien einteilen, einmal in solche, bei denen der imaginale Habitus noch einigermaßen gewahrt bleibt, daneben aber einige echt larvale oder provisorische (d. h. nur den Larven zukommende) Charaktere vorkommen; — und sodann in solche, bei denen die imaginalen Charaktere gegenüber den larvalen so zurückgedrängt sind, daß ein völlig fremder imagounähnlicher Habitus entsteht. Wir haben also zu unterscheiden 1. imagoähnliche Larven ohne provisorische Organisation (primäre Larven oder Jugendstadien), 2. imagoähnliche Larven mit provisorischer Organisation (sekundäre Larven) und 3. imagounähnliche Larven mit vorwiegend provisorischer Organisation (tertiäre Larven). Die provisorischen Organe stellen Anpassungen an speziell der Larve zukommende Funktionen dar, und so ist die provisorische Organisation um so deutlicher, je verschiedener die Lebensweise von Larve und Imago ist: die unterirdisch lebende Larve der frei auf der Pflanze lebenden Cicade besitzt besondere Grabbeine, die der Imago fehlen, oder die wasserlebenden Larven der luftlebenden Libellen bedürfen besondere für die Wasseratmung eingerichtete Atmungsorgane, die blattfressenden Raupen der von Nektar lebenden Schmetterlinge müssen natürlich andere (kauende) Mundgliedmaßen besitzen als die Imagines usw.

Bei primären Larven besteht die nachembryonale Entwickelung in einem einfachen Auswaschen und eventuell Umformung einiger Teile, die Entwickelung geht geradewegs vom Ei zur Imago (Epimorphe s. lat.). Bei den sekundären und tertiären Larven dagegen kann die Entwickelung zur Imago nur auf mehr oder weniger großen Umwegen, unter Rückbildung der provisorischen und Ausbildung der imaginalen Organe vor sich gehen (Metamorphose). Der Umweg ist um so größer, je zahlreicher die provisorischen Organe sind. So schlägt die Entwickelung bei Insekten mit sekundären Larven (z. B. Libellen) teilweise schon bald den Weg zur Imago ein, während die tertiären Larven (z. B. Schmetterlingsraupen) bis zu ihrer Vollwüchsigkeit in ihrer weit von der Imago abweichenden Richtung verharren, um dann plötzlich, gewissermaßen mit einem Sprung zur Imago sich zu verwandeln. Diese plötzliche Verwandlung bedingt eine mächtige Revolution im Inneren, welche ihrerseits möglichst viel Ruhe nach außen verlangt, und so folgt in allen diesen Fällen auf das letzte Larvenstadium ein Ruhestadium, die Puppe. Diese stimmt in ihren Formen viel mehr mit der Imago als mit der Larve überein, und wir rechnen daher die Puppe dem Imagostadium zu, fassen sie als eine Vorstufe der Imago auf. Danach ist auch die „Subimago" der Ephemeriden, jenes vorimaginale geflügelte und flugfähige Stadium, das sich von der Imago fast nur durch mangelnde Geschlechtsreife unterscheidet, der Puppe der höheren Insekten gleichzusetzen. Die Fähigkeit der Ortsbewegung kommt auch zahlreichen echten Puppen zu: abgesehen von den beweglichen Puppen gewisser Dipteren und Lepidopteren (bei denen die Beweglichkeit eine sekundär erworbene Eigenschaft darstellt), gibt es Neuropteren- und Trichopterenpuppen, die mit Hilfe ihrer Extremitäten munter einherwandern oder schwimmend sich bewegen können.

Die Verwandlung der tertiären Larve in die Imago unter Einschiebung eines Puppenstadiums vollzieht sich zum größten Teil von Keimen (sogenannten Imaginalscheiben) aus, die überall im Larvenkörper sich finden. Das Vorhandensein dieser Keime kann darauf zurückgeführt werden, daß von der embryonalen Anlage jedes Organes nur ein Teil für den Gebrauch der Larve zur Ausbildung und Funktion gelangt, der sich während des Larvenlebens erschöpft, während ein zweiter Teil der Embryonalanlage zunächst in unentwickeltem Zustande als Imaginalscheibe persistiert, um erst während des Puppenzustandes in Funktion zu treten und die Regeneration des unter Einwirkung der Leukocyten (Phagocyten) zerstörten larvalen Organes zu übernehmen. Fast alle larvalen Organe wie die Hypodermis, die meisten Muskeln, der gesamte Darmkanal, die Speicheldrüsen usw. werden auf diese Weise durch neue imaginale Organe ersetzt. Nur ganz wenige Organe, wie die Geschlechtsorgane, das Herz, der zentrale Teil des Nervensystem werden direkt oder nur mit geringfügigen Aenderungen in die Puppe resp. die Imago übernommen. Auch solche Organe, die der Larve gänzlich fehlen, wie z. B. die Flügel des Schmetterlings sind bereits in der Larve als Imaginalscheiben vorhanden; wir finden sie am Meso- und Metathorakalsegment in Form von Hauteinstülpungen, die sich bei der letzten Larvenhäutung nach außen vorstülpen, so daß sie bei der Puppe äußerlich als Flügel in Erscheinung treten. Desgleichen sind in den kopf- und beinlosen Fliegenmaden bereits deutlich die Kopf- und Beinanlagen der zukünftigen Imago in Form von Einstülpungen zu sehen.

Die postembryonale Entwickelung schließt stets eine Reihe von Entwickelungsstadien in sich. Als Entwickelungsstadium bezeichnen wir den Zustand der Larve, der durch zwei Häutungen begrenzt ist. Der Häutungsprozeß wird dadurch eingeleitet, daß die alte Chitincuticula sich von der

Hypodermis abhebt, während die letztere eine neue Cuticularsubstanz auf ihrer Oberfläche abscheidet. Zugleich sondern besondere Häutungsdrüsen reichliche Mengen einer Flüssigkeit (Exuvialflüssigkeit) ab, die zwischen die alte losgelöste und die neue sich bildende Haut tritt, um der letzteren die Möglichkeit einer freieren Entfaltung zu verschaffen. Nachdem die neue Haut fertig gebildet ist, zerreißt die alte Cuticula (meist in der Kopfregion) und die Larve tritt aus ihrer alten Haut aus. Die Häutung erstreckt sich nicht nur auf die Oberfläche, sondern auch auf alle chitinösen Auskleidungen (der Tracheen, des Darmes usw.). Daher sind die Larven während der Häutungsperiode in ihrer Lebensenergie meistens stark herabgedrückt, was so weit gehen kann, daß sie bei jeder Häutung in einen völlig apathischen, an die Puppenruhe erinnernden Zustand versinken (Termiten). Die Zahl der Häutungen ist bei den einzelnen Insekten sehr verschieden, bei der Stubenfliege z. B. 3, bei den Schmetterlingsraupen durchschnittlich 5, bei den Wespen- und Bienenlarven wenigstens 8, bei der Küchenschabe 7, bei den Eintagsfliegen 22, und bei der 17jährigen Cicade ca. 30. Bei den niederen Insekten ist die Zahl der Häutungen überhaupt nicht streng fixiert. — Die verschiedenen Stadien der tertiären Larven unterscheiden sich nicht immer nur durch die Größe, sondern mitunter auch durch das Auftreten anderer Charaktere oder durch eine abweichende Form (Larvendimorphismus).

Sowohl die Epimorphose als die Metamorphose haben das gemeinsam, daß die Larven von Anfang an ihre volle Segmentzahl besitzen, so daß also keine Segmentvermehrung mehr während der nachembryonalen Entwickelung stattfindet. Daneben kommt auch noch, wenn auch sehr selten (nur bei den Proturen), eine Entwickelungsform mit Segmentvermehrung vor, die als Anamorphose bezeichnet wird (eine bei den niederen Arthropoden weitverbreitete Entwickelungsform), so daß wir also drei Hauptentwickelungsformen bei den Insekten unterscheiden können, die Anamorphose, Epimorphose und Metamorphose. — Unter den Begriff der letzteren fallen wieder eine ganze Reihe recht verschiedener Entwickelungsarten, für welche wieder besondere Unterkategorien aufgestellt sind, wie die Hemimetabolie, Prometabolie und Holometabolie. Die erstere bezieht sich in der Hauptsache auf die Insekten mit sekundären Larven (Plecopteren, Odonaten, Cicaden usw.); die Prometabolie, die durch das Auftreten einer Subimago charakterisiert ist, kommt den Ephemeriden, und die Holometabolie, charakterisiert durch das Auftreten einer echten Puppe, den Insekten mit tertiärer Larve zu.

Mit der typischen Holometabolie ist der Gipfelpunkt der Insektenmetamorphose noch nicht erreicht, denn es gibt noch eine kompliziertere Form, die sogenannte Hypermetamorphose (resp. Polymetabolie). Der Begriff der Hypermetamorphose wurde (von Fabre) für die Entwickelung der Meloiden aufgestellt, die folgendermaßen verläuft: Aus dem Ei schlüpft 1. der Triungulinus, eine bewegliche Larve mit gut entwickelten Beinen, Fühlern und Augen; aus dieser entwickelt sich: 2. eine madenförmige, fußlose und augenlose Larve; diese geht 3. in ein Ruhestadium über, das Stadium der Scheinpuppe oder Pseudochrysalis; darauf folgt 4. wieder ein Larvenstadium, dem zweiten Stadium ähnlich, welches endlich 5. in die Puppe sich verwandelt (Fig. 28). Während

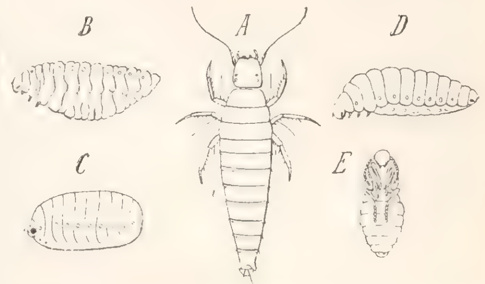


Fig. 28. Hypermetamorphose von Sitaris. A erstes Larvenstadium (Triungulinus), B zweites Larvenstadium, C Scheinpuppe, D viertes Larvenstadium, E Puppe. Nach Fabre. Aus Korschelt und Heider.

des dritten Stadiums, des Scheinpuppenstadiums, finden keinerlei innere Umwandlungen statt, so daß es sich also lediglich um eine schlafähnliche Periode handelt. Die Meloidenentwickelung unterscheidet sich also durch zwei Momente von der typischen Holometabolie: 1. durch einen larvalen Dimorphismus zwischen dem ersten und zweiten Larvenstadium und 2. durch das Auftreten einer Scheinpuppe. — Diese beiden Eigentümlichkeiten beschränken sich aber nicht nur auf die Meloiden, sondern kommen ähnlich noch bei vielen anderen Insekten vor. Ein larvaler Dimorphismus tritt z. B. in der auffallendsten Form bei parasitischen Hymenopteren (Pteromalinen) auf, bei denen die erste Larve eine gänzlich insektenfremde Form, die eher an Cyclopiden erinnert, besitzt, die zweite einen ovalen unsegmentierten und gliedmaßenlosen Körper darstellt, und die dritte die Gestalt einer beinlosen segmentierten Made aufweist. Dann findet sich ein Larvendimorphismus auch bei verschie-

denen Käfern (Lebia, Bruchiden, Lymexyloniden usw.), ferner bei den Stylopiden usw. — Auch die Scheinpuppe hat ihre Analoga bei anderen Insekten, wie z. B. bei dem letzten Larvenstadium gewisser Hymenopteren (Lophyrus). Unter den Begriff der Hypermetamorphose (oder wenn wir ihn weiter fassen und als Polymetabolie bezeichnen wollen) können wir auch die Entwickelung derjenigen bienen- und wespenartigen Insekten stellen, bei denen zwischen die Puppe und das letzte Larvenstadium noch ein Zwischenzustand eingeschoben ist, der in seiner Ausbildung zwischen Larve und eigentlicher Puppe steht, und als Semipupa (oder Pseudonymphe) bezeichnet wird.

Die hier besprochenen Entwickelungsformen sind in folgender Tabelle übersichtlich dargestellt:

Anamera	Holomera				
Anamorpha Insekten mit Segmentvermehrung	Epimorpha (s. lat.) Insekten mit Umwandlung	Metamorpha Insekten mit Verwandlung			
				Holometabolie	
		Hemimetabolie (Ei-Sekundäre Larve-Imago)	Prometabolie (Ei-Sek. Larve-Subimago-Imago)	Holometabolie typica (Ei-Tert. Larve-Puppe-Imago)	Polymetabolie (Ei-Dimorph. tert. Larve-Scheinpuppe oder Semipupa-Imago)
Protura	Thysanura Orthoptera Isoptera Rhynchota (part.) usw.	Odonaten Plecopteren Cicaden	Ephemeriden	Neuropt. (part.) Coleopt. (part.) Dipteren Hymenopteren Lepidopteren	Meloiden Lebia Lophyrus usw.

Diese hier angeführten Entwickelungsformen stehen sich keineswegs alle vollkommen scharf gegenüber, sondern gehen vielfach durch Uebergänge ineinander über. Bei manchen ist die Einreihung in diese oder jene Kategorie nur unter gewissen Zugeständnissen zu bewerkstelligen; so z. B. bei den ♂♂ Cocciden, deren Entwickelung von den einen Autoren (Heymons) als eine Art Epimorphose, von den anderen (Börner) als Hemimetabolie oder gar als Holometabolie (Reh) gedeutet wird.

Die Larvenformen der Insekten zeigen eine große Mannigfaltigkeit, die vornehmlich durch die Lebensweise bestimmt ist. Letzterer Umstand erklärt es auch, daß oft Larven von systematisch nahestehenden Insekten weit voneinander abweichen, während Larven aus ganz verschiedenen Ordnungen mehr oder weniger übereinstimmen können. Es ist deshalb in phyletischer Beziehung im allgemeinen kein großes Gewicht auf die Larvenformen zu legen. Immerhin dürften wir in solchen Larven, welche im Habitus an die ursprüngliche Insektengruppe der Thysanuren erinnern (den sogenannten campodeoiden Larven), jenen Larventypus erblicken, der am meisten ursprüngliche Charaktere bewahrt hat. Dieser Typus ist durch die Larven der Ephemeriden, Perliden, mancher Neuropteren und vieler Käfer ziemlich getreu innegehalten: Sie besitzen drei Paare wohlausgebildeter Brustbeine, mehrgliedrige Fühler, beißende Mundwerkzeuge, einen mehr oder weniger abgeplatteten Hinterleib, meist mit einem Paar Cerci; der Brustabschnitt oder wenigstens das erste Brustsegment ist meistens etwas abweichend (von den übrigen Rumpfsegmenten) gebaut, der Kopf gewöhnlich mit seitenständigen Punktaugen ausgerüstet, der Hautpanzer meistens kräftig chitinisiert. Die campodeoiden Larven sind im allgemeinen recht bewegliche Tiere, die vorzugsweise von offenem Raub leben. Als den campodeoiden Larven nahestehend sind die Larven der Elateriden (Drahtwürmer) und mancher Tenebrioniden (Mehlwürmer) zu nennen, die aber durch

ihre lange drehrunde (zylindrische) Körpergestalt sich davon unterscheiden (Fig. 29). — Ein von den campodeoiden Larven weiter abweichender Typus ist in den sogenannten Engerlingen gegeben; bei diesen handelt es sich meist um plumpe, schwerfällige, ventralwärts gekrümmte Larven, die mit Ausnahme des Kopfes schwach chitinisiert, weichhäutig und meist weißlich gefärbt sind; drei Paar Brustbeine sind vorhanden, die Brustsegmente sind wenig von den übrigen Rumpfsegmenten verschieden; die Punktaugen in der Regel fehlend. Hierher gehören die Larven der Lamellicornier (Melolontha, Lucanus, Geotrupes usw.), der Anobien und anderer (Fig. 30). — Den Engerlingen schließen sich die Larven gewisser Bockkäfer und der Holzwespen an, bei denen die Brustbeine stark rückgebildet sind. Und diese führen zwanglos über zu den beinlosen Larven, die als Maden (im weiteren Sinne) bezeichnet werden. Solche treten in verschiedenen Insektenordnungen und in verschiedener Ausbildung auf. Größtenteils handelt es sich dabei um Larven, die entweder in pflanzlichen oder tierischen Geweben leben, oder die während ihrer ganzen Entwickelung gefüttert werden, oder die einfach in ihrem Futter schwimmen (Larven der Borken- und Rüsselkäfer, vieler Bockkäfer, ferner vieler Hymenopteren, wie Bienen, Wespen, Ameisen, Schlupfwespen, dann vieler Dipteren wie den Musciden usw.), — also lauter Larven, deren Lebensweise den Besitz von Beinen vollständig überflüssig macht. Die Muscidenlarven nehmen unter den genannten eine gewisse Sonderstellung ein, insofern als sie keine ausgebildete Kopfkapsel besitzen und ihre Mundgliedmaßen stark rückgebildet sind, im Gegensatz zu den Borkenkäfer- oder Wespenlarven usw., die alle eine wohlausgebildete Kopfkapsel und auch typische Mundgliedmaßen haben. Vielfach wird die Bezeichnung „Made“ nur für diese der Kopfkapsel entbehrenden und also am weitesten rückgebildeten Larven der Musciden angewandt. Neben diesen weichhäutigen kopflosen Maden kommen unter den Dipterenlarven auch noch solche mit wohlausgebildetem Kopf und teils auch stärker chitinisierter Körperhaut vor; es sind dies die sogenannten eucephalen Dipterenlarven, die ein freies Leben im Wasser usw. führen (Culiciden, Tipuliden, Bibio). — Endlich sind noch die Raupen und Afterraupen zu erwähnen, welche einen besonderen Larventypus für sich darstellen. Sie sind hauptsächlich dadurch charakterisiert, daß sie neben den Brustbeinen auch noch eine Anzahl Bauchfüße besitzen (Fig. 29 G. u. H). Letztere sind von den gegliederten Brustbeinen wesentlich verschieden; sie stellen eigentlich nur ausgestülpte Hautzapfen dar, die auf der Endfläche mit einem Kranz kurzer Dörnchen besetzt sind. Im übrigen sind die Raupen meist langgestreckt mehr oder weniger gleichmäßig segmentiert, mit ausgeprägtem Kopf, gut ausgebildeten kauenden Mundgliedmaßen, kurzen Fühlern und einer verschiedenen Zahl Punktaugen. Hierher gehören die Larven der Panorpiden und Schmetterlinge (Raupen) und der Blattwespen (Afterraupen). Die Schmetterlings- und Blattwespenlarven lassen sich durch folgende Merkmale gut unterscheiden: bei den ersteren beträgt die Zahl der Bauchbeine 5 oder 2 Paare, bei den letzteren dagegen meist mehr (selten weniger); bei den Raupen

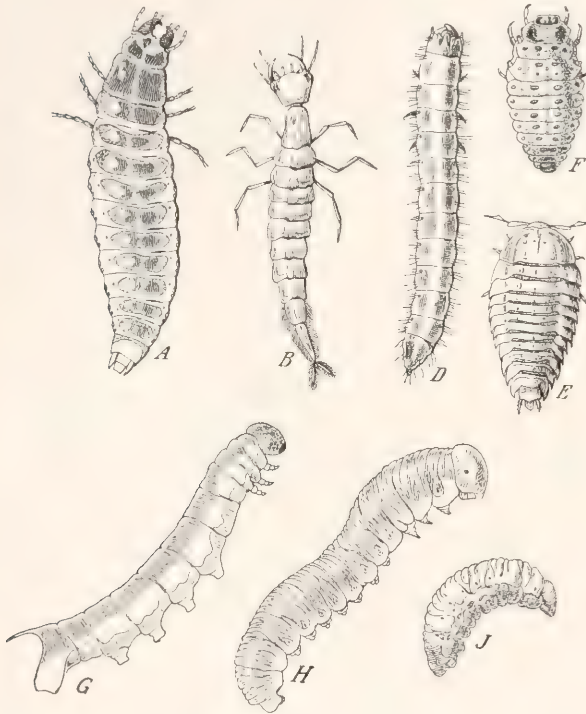


Fig. 29. Verschiedene Larvenformen. A Calosoma, B Dytiscus, D Elateride, E Silphide. F Chrysomelide, G Raupe, H Afterraupe, J Rüsselkäferlarve. Aus Escherich Forstinsekten.

sind ferner stets die ersten zwei Abdominalsegmente frei, d. h. ohne Bauchbeine, bei den Afterraupen dagegen gewöhnlich nur das erste; endlich besitzen die echten Raupen 5 bis 6 Punktaugen jederseits des Kopfes, während die Afterraupen nur je 1 Punktauge jederseits aufweisen. Den Panorpidenraupen kommen zahlreiche (20 und mehr) dichtgestellte Punktaugen zu, an denen sie ohne weiteres von den Schmetterlings- und Blattwespenlarven zu unterscheiden sind. Die Raupen und Afterraupen führen zum größten Teil ein freies Leben auf Blättern, von denen sie sich ernähren; teilweise aber leben sie auch verborgen im Pflanzengewebe (Cossiden, Sesiiden, viele Tortriciden usw.).

Da die Larven der Insekten im allgemeinen unbewehrte und wenig flüchtige Tiere sind und andererseits eine Menge Feinde besitzen, so bedürfen sie, soweit sie nicht an und für sich ein verborgenes Leben unter Rinde usw. führen, besonderer **Schutzvorrichtungen**. Vielfach bestehen dieselben in einer Schutzfärbung; so sind die frei lebenden Schmetterlings- und Blattwespenlarven gewöhnlich so gefärbt, daß sie von der Unterlage kaum abstechen; oder sie sind durch eine Streifenzeichnung aufgelöst, so daß sie den Blicken der Feinde leicht entgehen; oder aber sie zeigen eine Schreckfärbung (große Augenflecke usw.), wodurch die Feinde zurückgeschreckt werden, wie z. B. die Raupe von Sphinx porcellus, die beim Angriff den kleinen Kopf und die ersten drei Segmente in das mit auffallenden Augenflecken ausgestattete große vierte Segment zurückziehen, wodurch ein großer Kopf mit Klotzaugen vorgetäuscht wird. Manche Raupen nehmen die Stellung eines dürren Astes ein, und entgehen so den Verfolgungen (Spannerraupen); andere Raupen sind durch ein dichtes Pelzkleid geschützt (vielen Vögeln sind behaarte Raupen wenig angenehm); wieder andere besitzen Gifthaare, deren Inhalt entzündungserregend wirkt. Viele Blattwespenlarven suchen durch heftiges Hin- und Herschlagen des Vorderkörpers sich der Angriffe von Feinden zu erwehren; andere durch Abgabe resp. Ausspritzen einer Flüssigkeit; wieder andere besitzen besondere ausstülpbare Schläuche, die im Augenblick der Gefahr hervorgestoßen werden. Ein großer Teil der Larven baut sich ein Schutzgehäuse entweder aus ihrem eigenen Kot (verschiedene Blattkäferlarven), oder aus fremden Substanzen, — wie die Phryganiden, die ihre Röhren aus Steinchen, Sand, Blattstückchen, kleinen Schneckenschalen usw. errichten, oder die Pelzmotten, die ein dichtes Gehäuse aus den Wollfasern des befallenen Stoffes verfertigen, oder die Lärchenminiermotte, welche die ausgehöhlte Lärchennadel als Schutzhülle mit sich herumträgt usw. Die Raupen der Wickler spinnen vielfach die Blätter, von deren Substanz sie leben, zusammen und andere Schmetterlings- und auch Blattwespenlarven leben in dichten Gespinnsten, entweder einzeln oder in größeren Gesellschaften. Viele Larven endlich schützen sich dadurch, daß sie sich mit ihren eigenen Sekreten bedecken, so ist die Schaumcicade in einer schaumähnlichen Masse (Kuckucksspeichel) verborgen und die Larven der Pflanzenläuse hüllen sich vielfach in eine aus Wachsabscheidungen bestehende „Wollhülle“ ein.

Die **Puppe** der Insekten tritt in zwei Formen auf: als „freie“ oder „gemeißelte Puppe“ (pupa libera) oder als „bedeckte Puppe“ oder Mumienpuppe (pupa obdecta). Bei der ersteren liegen die Gliedmaßen dem Körper frei an (Fig. 30), bei der letzteren

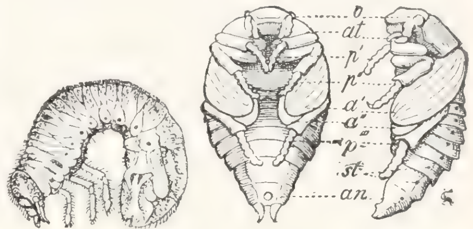


Fig. 30. Engerling und Puppe vom Maikäfer. o Augen, at Antennen, p'—p''' Beine, a' a'' Vorder- und Hinterflügel, St Stigmen, an After. Aus Hertwig.

werden sie durch eine zähe erhärtende Abscheidung fest mit der Körperoberfläche verklebt, wodurch sie auch in ihren Konturen undeutlicher werden (Fig. 31). Die freie Puppe kommt allen Coleopteren, Hymenopteren, Neuropteren und einem Teil der Dipteren zu, während der andere Teil der Dipteren (Brachyceren) und die meisten Schmetterlinge eine Mumienpuppe besitzen. Um die einer aktiven Abwehr unfähige Puppe vor feindlichen Angriffen usw. möglichst zu bewahren, findet die Verpuppung vielfach an versteckten Orten, unter Steinen, in schmalen Rindenritzen, in der Erde usw. statt. Andere verpuppen sich in den ausgebauten Larvengehäusen, wodurch diese ihren Schutz auch auf die Puppe übertragen (Phryganiden, Psyche, Clythra usw.), und wieder andere verfertigen besondere Schutzhüllen, sogenannte **Kokons**. Die letzteren können entweder lediglich aus Seidenfäden (Spinndrüsensekret) hergestellt oder es können auch noch Fremdkörper miteingesponnen sein; oder sie bestehen hauptsächlich aus fremden Material, welches durch Speichelsekrete zusammengekittet

wird; oder aber endlich der Kokon wird einfach aus der letzten Larvenhaut gebildet, die, aufgebläht und erhärtet, die Form eines

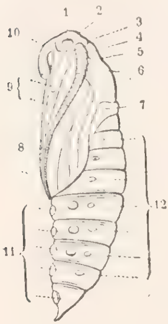


Fig. 31. Mumienpuppe von Sphinx ligustri. 1 Auge, 2 Kopf, 3 Fühler, 4—6 Thoraxsegmente, 7 und 8 Flügel, 9 Beine, 10 Rüssel, 11 Abdominalsegmente, 12 Stigmen. (Aus Hertwig.

Tönnchens annimmt. Reine Seidenkokons finden wir bei vielen Schmetterlingen (Spinnern) und Hymenopteren usw.; größtenteils aus fremdem Material besteht z. B. der Kokon des Rosenkäfers (Cetonia); und die Verpuppung in der letzten Larvenhaut ist eine Eigentümlichkeit der Musciden. Die Tönnchenpuppe als besondere Kategorie (pupa coarctata) den beiden obigen Puppenformen gegenüberzustellen, ist ungerechtfertigt, da es sich ja um eine in einem Kokon liegende freie Puppe handelt.

Nachdem die Puppenruhe beendet, springt die Puppenhülle an einer bestimmten Stelle auf, und das fertige Insekt arbeitet sich durch eigene Tätigkeit heraus. Anfänglich noch weich und unausgefärbt, erhärtet es in kurzer Zeit und nimmt auch nach und nach ihre definitive Färbung an. Wo die Puppe frei liegt, gelangt die ausgeschlüpfte Imago unmittelbar in die Freiheit, wo aber die Puppe verborgen ist in der Erde, oder im Holz oder in einem Kokon, da muß die Imago sich erst noch durch manche Hindernisse hindurcharbeiten, wie z. B. durch eine Erdschicht sich hindurchgraben, oder durch Holz oder Rinde oder den Kokon sich durchnagen usw. Bei solchen Schmetterlingen, deren Raupen im Holz leben und sich auch da verpuppen, sorgen die Raupen vielfach in der Weise für ein Gelingen des Ausschlüpfens, daß sie von der Verpuppungsstelle bis zur Oberfläche der Pflanze einen Gang nagen; bei den Cossiden, Sesien und verschiedenen Wicklern schiebt sich die Puppe, die mit besonderen, zur Fortbewegung dienenden Dornenkränzen versehen ist, so weit nach außen hervor, daß sie zum größten Teil nach außen vorragt und der ausschlüpfende Schmetterling unmittelbar ins Freie gelangt. Auch schon beim Verfertigen des Kokons sorgen manche Raupen dafür, daß sie als Imagines leicht herauskommen, indem sie am Kopfende eine Schlüpföffnung frei lassen, die mit nach außen gerichteten Borsten nach Art der Mausefallen verschlossen sind. Wo keine besondere Vorsorge getroffen, geschieht die Befreiung aus dem Kokon vielfach mit Hilfe einer Flüssigkeit, die das Kokongewebe aufweicht, so daß der Schmetterling sich leicht hindurchschieben kann. Bei anderen Schmetterlingen finden sich in der Stirnregion besondere „Kokonbrecher", das sind spitze Dornen oder Zähne, mit denen eine Oeffnung in die Wand des Kokon gestoßen wird. Die in Schlupfwespen usw. schmarotzende Fliege Anthrax morio schneidet ebenfalls mit derartigen Kokonbrechern durch fortwährende, die Kokonwand perforierende Stöße einen kreisförmigen Deckel heraus und verschafft sich dadurch die Freiheit. Bei den Dipteren mit Tönnchenpuppe geschieht die Sprengung des Tönnchens mit Hilfe der sogenannten Kopfblase, die durch kräftiges Pressen der Blutflüssigkeit in die Kopfregion gebildet wird.

Nicht alle Insekten sind nach dem Ausschlüpfen und Erhärten der Haut fertig entwickelt resp. geschlechtsreif; es gibt vielmehr eine ganze Reihe von Insekten, welche nach dem Verlassen der Puppe noch langer Zeit bedürfen, bis sie völlig geschlechtsreif und fortpflanzungsfähig sind, wie z. B. viele Borkenkäfer und Rüsselkäfer, vor allem die Pissodesarten, die zu ihrer Ausreifung ½ Jahr und noch länger brauchen. Fällt die Ausreifungszeit in den Winter, so wird der Reifungsprozeß bis nach der Ueberwinterung nahezu stillgelegt (Latenz) und dadurch noch länger hinausgezogen. So sehr verschieden die Dauer der einzelnen Entwickelungsstadien ist, so kommen doch als Gesamtdauer der Entwickelung vom Ei bis zum fortpflanzungsfähigen Imago in den meisten Fällen ungefähr 12 Monate heraus, indem eben eine besonders lange Dauer des einen Stadiums durch eine um so kürzere des anderen Stadiums wieder ausgeglichen wird, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Es währt	das Eistadium	die Larvenzeit	das Puppenstadium	die Zeit der Ausreifung
bei der Nonne	9	2½	½	— = 12 Monate
beim Kiefernspinner	1	10	1	— = 12 „
bei der Kieferneule	1	2½	8½	— = 12 „
bei Pissodes	½	3	½	8 = 12 „

Doch gibt es auch eine Anzahl Insekten, die wesentlich länger zu ihrer Entwickelung gebrauchen; so bedürfen viele Insekten, deren Larven im nährstoffarmen Holz leben, 2 Jahre zu ihrer Entwickelung, der Maikäfer bedarf 3 bis 4 Jahre und eine nordamerikanische Cicade gar 17 Jahre. Andererseits gibt es auch viele Insekten, die weit weniger als 1 Jahr brauchen, so daß mehrere Generationen in 1 Jahr aufeinander folgen können (z. B. Aphiden). Da die Insekten poikilotherme Tiere sind, so wird die Dauer der Entwickelung vielfach auch von äußeren Faktoren mitbestimmt, vor allem der Temperatur und Feuchtigkeit; der Einfluß kann soweit gehen, daß die Entwickelung um ein mehrfaches verlängert oder verkürzt werden kann. Doch gibt es auch Insekten, die der Beeinflussung weniger zugänglich sind, und deren Entwickelungsdauer trotz Einwirkung von hohen oder tiefen Temperaturen sich stets annähernd gleich bleibt. Andererseits läßt sich die Verlängerung der Entwickelungsdauer nicht immer auf äußere Faktoren zurückführen; denn wir kennen eine Reihe von Fällen, in denen von Larven oder Puppen, die unter völlig gleichen Bedingungen gestanden haben, eine Anzahl wesentlich länger zu ihrer Entwickelung brauchen als die anderen. So kommen oft Puppen, die normalerweise nur einmal überwintern sollen, erst nach mehrmaliger (bis zu achtmaliger) Ueberwinterung zum Ausschlüpfen, eine Erscheinung, die als „Ueberliegen" bezeichnet wird. Auch bei manchen Larven kommt ähnliches vor, indem z. B. von den aus ein und demselben Eigelege stammenden und unter den gleichen Bedingungen gezogenen Nonnenraupen unter viermaliger Häutung 46 Tage zur Entwickelung brauchen, die anderen unter fünfmaliger Häutung 56 Tage. Die biologische Bedeutung dieser individuellen Verschiedenheiten der Entwickelungsdauer mag vielleicht darin zu suchen sein, daß dadurch die Inzucht möglichst verhindert werden soll.

Die Lebensdauer der Imago ist sehr verschieden: bei manchen währt sie nur wenige Stunden, wie bei den Eintagsfliegen, oder den Psychiden ♂♂, welch letztere sogar schon nach ½ bis 1 Stunde nach dem Ausschlüpfen absterben, nachdem sie zuvor ihren einzigen Lebenszweck, die Begattung, ausgeführt haben. Bei den meisten Insekten beträgt das Imagoleben jedoch mehrere Tage oder Wochen (z. B. Kiefernspinner, Nonne 14 Tage, bei Lyda ca. 4 Wochen usw.); bei solchen, die als Imago überwintern (wie z. B. viele Tagfalter und Eulen), zieht sich das Imagoleben über viele Monate hin. Endlich gibt es noch eine ganze Reihe von Insekten, welche als Imago mehrere Jahre leben, um mehrmals zur Fortpflanzung zu schreiten, wie Pissodes, Hylobius, Calosoma u. a. Das längste Imagoleben führen zweifellos die Weibchen der sozialen Insekten; so kann eine Bienenkönigin 5 Jahre alt werden, eine Ameisenkönigin oder Termitenkönigin bis zu 15 Jahre, wobei sie größtenteils dem Fortpflanzungsgeschäft obliegen.

IV. Biologie.

Der ungeheuren Formenmannigfaltigkeit, in welcher die Insekten auftreten, entspricht die große Vielseitigkeit in ihrer Lebensweise. Es ist unmöglich, hier dieser Vielseitigkeit auch nur einigermaßen gerecht zu werden (selbst bei der lapidarsten Ausdrucksweise) und so beschränke ich mich darauf, wenigstens die wichtigsten Beziehungen der Insekten zur Pflanzen- und Tierwelt, in denen ja viele Seiten des Insektenlebens inbegriffen sind, zu berühren — (einige biologische Punkte sind zudem auch schon im vorhergehenden besprochen).

Insekten und Pflanzen stimmen sowohl bezüglich Verbreitung als Häufigkeit annähernd überein, was zu einer fortwährenden Berührung der beiden führen mußte. Es haben sich denn auch zahlreiche und vielseitige Beziehungen zwischen beiden herausgebildet. 1. Ein großer Teil der Insekten nährt sich von Pflanzen, und zwar in verschiedener Weise: Die mit kauenden Mundwerkzeugen ausgestatteten Insekten (Orthopteren, viele Käfer und deren Larven, Schmetterlingsraupen, die Larven der Blatt- und Holzwespen usw.) verzehren feste Pflanzensubstanzen, entweder indem sie von außen Stücke aus den Blättern, von der Rinde, den Wurzeln usw. herausfressen, oder indem sie in das Pflanzengewebe eindringen und in demselben Gänge (Minen) nagen (Borken-, Bock-, Rüsselkäferlarven, Holzwespenlarven usw. unter Rinde und im Holz; viele Mottenräupchen, gewisse Käferlarven in den Blättern usw.). Die mit stechenden und saugenden Mundwerkzeugen versehenen Insekten versenken ihren Rüssel in die saftleitenden Schichten und entziehen so der Pflanze Säfte (Pflanzenläuse). Die Imagines der Schmetterlinge und vieler Fliegen, deren Mundwerkzeuge nur zum Lecken oder Saugen eingerichtet sind, ernähren sich lediglich von den von der Pflanze ausgeschiedenen Säften. Manche Insekten (Clytus, Oedemeriden, Mordelliden usw.) fressen den Pollen, andere (Bienen) sammeln Pollen für ihre Brut. Eine besondere Ernährungsweise besitzen die Gallinsekten (die Larven der Cynipiden, Cecidomyiden, gewisser Blattwespen, Kleinschmetterlinge, und Käfer usw.), indem durch ihren Stich resp. durch die Anwesenheit oder Tätigkeit der Larven das umliegende Pflanzengewebe zu anormalem Wachstum geführt wird, wodurch jene gewissermaßen in reichliche geeignete Nahrung eingebettet werden

(außerdem genießen sie in den Gallen auch noch ausgiebigen Schutz). — 2. Die Insekten finden vielfach Wohnung in oder auf den Pflanzen. Die eben genannten Gallinsekten geben dafür ein Beispiel ab, dann auch die obigen Minierer. Viele Insekten schaffen sich geschützte Wohngelegenheiten durch Zusammenspinnen von Blättern (Nester des Goldafters, Baumweißlings, der Spinnameise, Oecophylla usw.); andere fressen große Höhlungen in den Stamm, wie die Holzameise (Camponotus ligniperda), andere benützen schon bestehende hohle Stellen alter Bäume zum Nisten (Lasius fuliginosus) und wieder andere (meist tropische Ameisen) beziehen besondere in gewissen Pflanzen vorhandene Hohlräume (Domatien), wie die hohlen Dornen gewisser tropischer Akazien, oder die hohlen Internodien in den Cecropiabäumen Südamerikas usw. (vgl. den Artikel „Ameisenpflanzen"). — 3. Die Insekten können zum Schutz der Pflanzen beitragen, indem räuberische Insekten phytophage Tiere von den Pflanzen abwehren. Als bekanntestes Beispiel seien jene in den ebengenannten Domatien hausenden Ameisen angeführt, welche die Pflanze für die von ihr dargebotene Wohnung durch eine ausgiebige Verteidigung gegen blattfressende Insekten usw. entschädigen sollen (Myrmekophilie), was jedoch in neuerer Zeit nicht mehr in vollem Umfang aufrechterhalten wird. Außer den Ameisen sind auch die verschiedenen anderen Raubinsekten und Parasiten, welche von phytophagen Schmetterlingsraupen, Käferlarven usw. leben, als Schützer der Pflanzenwelt (im weiteren Sinne) zu betrachten. — 4. Eine überaus wichtige Rolle spielen die Insekten als Befruchter der Pflanzenwelt, resp. als Vermittler der Kreuzbefruchtung. Sind doch 80% der europäischen Blütenpflanzen Insektenblütler. Es sind vornehmlich Insekten mit leckenden und saugenden Mundwerkzeugen, die bei ihrem Suchen nach Nektar die Kreuzbefruchtung besorgen; obenan die Bienen, Hummeln und Schmetterlinge, dann die Dipteren und gelegentlich auch noch einige andere Insekten (Käfer usw.). — 5. Auch bei der Verbreitung der Pflanzen sind die Insekten beteiligt; so sind eine ganze Reihe von Pflanzen direkt auf die Verbreitung durch Ameisen angewiesen (die sogenannten Mymekochoren). Die Ameisen haben bekanntlich die Gewohnheit, Nahrungs- und Nestobjekte in ihren Kiefern oft weite Strecken nach Hause zu tragen, auf welcher Gewohnheit die Myrmekochorie begründet ist. – 6. Gewisse Insekten betreiben richtige Pflanzenzucht, indem viele Termiten, Ameisen, Borkenkäfer, Cecidomyiden bestimmte Arten von Pilzen züchten, resp. sie zur Bildung besonderer, ihnen als Nahrung dienender Wachstumsformen (Ambrosia) veranlassen. — 7. Eine ganze Reihe von Insekten beherbergen in ihren Geweben (in den Fettzellen oder in den Darmepithelzellen) niedere Pilze (Bakterien, Hefen usw.), die wahrscheinlich in Symbiose mit ihnen leben und in der Physiologie der Insekten eine Rolle spielen. — 8. Endlich können die Insekten noch insofern eine Bedeutung für die Pflanzenwelt erlangen, als sie zur Bodenbearbeitung beitragen. Gibt es doch eine ganze Menge Insekten, welche zeitweise oder dauernd im Boden leben, entweder um ihre Nahrung da zu holen oder um ihre Wohnung dort einzurichten (Engerlinge, Drahtwürmer, Cicindelenlarven, Grillen, Sandwespen, Geotrupes, und vor allem Ameisen und Termiten). In welch hervorragendem Maße die Termiten den Boden durchwühlen, zeigen die mächtigen bis haushohen Bauten, die zum größten Teil aus Erde, die aus der Tiefe geholt, errichtet werden. Ferner kommt den Insekten dadurch, daß sie zum rascheren Zerfall abgestorbener Organismen beitragen (indem sie davon sich nähren), und dadurch deren Substanzen eher wieder in den Kreislauf des organischen Lebens zurückführen, eine den Pflanzenwuchs fördernde Rolle zu.

Die Beziehungen der Insekten untereinander und zu der übrigen Tierwelt sind in der Hauptsache räuberischer, parasitischer, sozialer oder symbiotischer Natur. Eine große Anzahl von Insekten leben räuberisch und zwar entweder von anderen Tieren oder von ihresgleichen: Dytiscus erjägt schwimmend seine Beutetiere (Fischbrut oder Insektenlarven usw.); die Laufkäfer und ihre Larven oder die Ameisen usw. suchen am Boden laufend oder auf Bäume kletternd nach Raupen, Larven oder Puppen; die Libellen und Raubfliegen erhaschen nach Falkenart ihre Opfer im Fluge. Gryllotalpa betreibt seine Jagd, gleich dem Maulwurf, unterirdisch usw. Weniger Aktivität erfordert die räuberische Tätigkeit der Cocinellidenlarven, da ihre Beutetiere (meist Blatt- und Schildläuse) eine mehr oder weniger seßhafte Lebensweise führen und daher ohne große Anstrengung zu bekommen sind, ähnlich ist es mit den Larven der Florfliegen (Blattlauslöwen), die von ihrer Mutter mitten in Blattlauskolonien gesetzt werden, so daß sie ihren zugespitzten Vorderkörper nur auszustrecken brauchen, um auf Blattläuse zu stoßen. Die Larve des Ameisenlöwen (Myrmeleo) legt sich am Grunde der selbstgegrabenen trichterförmigen Fallgruben auf die Lauer, um die hereinfallenden Tiere zu ergreifen, und die Cicindelenlarve zieht die an ihrer Röhre vorbeilaufenden Insekten herein, um sie zu verzehren. Die Libellenlarve sitzt mit eingezogener Maske ruhig an einem Schilfstengel, um nach den ahnungslos vorüberschwimmen-

den Insektenlarven usw. plötzlich die zu einem ausgezeichneten Fangarm umgebildete Unterlippe (die „Maske“) auszustrecken. Aehnlich macht es die Gottesanbeterin (Mantis), die im Grase lauert mit ihren zu Fangapparaten umgebildeten Vorderbeinen. Die Raub- oder Grabwespen machen fliegend und laufend beständig Jagd auf alle möglichen Insekten und Spinnen, ohne aber ihre Opfer sofort zu töten, sondern sie durch einen Stich in ein Ganglion nur zu lähmen und in diesem Zustand in ihr Nest zu schleppen (als Nahrung für die auskommende Brut). Eine besondere Sorte von Raubinsekten stellen die Bruträuber dar, die — nicht selten unter der Maske eines Freundes — in die Nester der Ameisen und anderer sozialer Insekten eindringen, um deren Brut zu rauben.

Beinahe noch vielseitiger ist der Parasitismus: viele Insekten schmarotzen auf höheren Tieren, wie z. B. die Mallophagen, die im Gefieder der Vögel (fast jeder Vogel hat seine besonderen Federlinge) und im Pelz der Säuger leben; oder die Pediculiden, die auf Pferden, Rindern, Schafen, Hunden, Affen, Elefanten usw. und auch auf dem Menschen (auf letzterem in drei Arten) vorkommen; oder die Flöhe, welche die verschiedensten Tiere (Geflügel, Katzen, Hunde usw., und ebenfalls den Menschen) heimsuchen; ferner der sonderliche Käfer Platypsyllus castoris, der auf dem Bieber schmarotzt; die verschiedenen Lausfliegen (Pupiparen), die auf Vögeln, Fledermäusen, Pferd, Hirsch, Schaf leben, und endlich die Dassel- oder Biesfliegen (Oestriden), deren Larven entoparasitisch im Unterhautzellgewebe oder im Nasenrachenraum oder im Magen verschiedener Säuger (Hochwild, Pferd, Rind usw.) leben. — Weit zahlreicher sind die parasitischen Insekten, die bei anderen Insekten schmarotzen. Im Gegensatz zu den vorigen gibt es hierunter nur ganz wenige, welche ektoparasitisch leben, z. B. Braula coeca, die Bienenlaus, die auf der Honigbiene schmarotzt oder einige Ichneumoniden, deren Larven ihre Opfer von außen aussaugen; weitaus die meisten leben entoparasitisch, indem ihre Larven die Entwickelung im Körper des Wirtstieres durchmachen. Die Zahl der hierhergehörigen Parasiten ist ungeheuer groß und dürfte mehrere Hunderttausend betragen; besitzt doch fast jede Insektenart ihren besonderen Parasiten. Die wenigsten Arten sind bis jetzt beschrieben; selbst über die Parasiten unserer wirtschaftlich wichtigsten einheimischen Insekten sind wir heute noch recht ungenügend unterrichtet; um so mehr gilt dies natürlich für die wirtschaftlich weniger bedeutsamen Insekten und die ferner Länder. Die Parasiten sind es in erster Linie, welche die Vermehrung der pflanzenfressenden Insekten in erträglichen Grenzen halten, und falls die normalen Grenzen durch irgendwelche besonders günstigen Verhältnisse einmal überschritten werden, die Uebervermehrung nach einiger Zeit gewöhnlich wieder zurückdämmen; sie können daher, wo es sich um Schädlinge handelt, eine große Bedeutung erlangen. Weitaus das größte Kontingent der Insektenparasiten liefern die Schlupfwespen und die Raupenfliegen (Tachinen). Die ersteren stellen ein enormes Heer dar, welches sich auf 5 Familien (Ichneumoniden, Evaniiden, Braconiden, Chalcididen, Proctotrupiden) verteilt, und sehr große (z. B. Rhyssa) bis winzig kleine, fast mikroskopische Formen (Teleas usw.) enthält. Die meisten Schlupfwespen legen ihre Eier gewöhnlich mit Hilfe eines Legebohrers in den Körper des Wirtes, in welchem sich dann die auskommenden Larven entwickeln und zum Teil auch verpuppen; zum Teil allerdings verlassen sie auch vor der Verpuppung den Wirt, um sich entweder direkt auf seiner Außenfläche oder in unmittelbarer Nähe, oder ganz abseits davon im Boden oder sonstwo zu verpuppen. Handelt es sich um große Arten, so lebt gewöhnlich nur eine Larve in je einem Wirt, bei kleineren Arten kann die Zahl in einem Wirtsindividuum mehrere Hundert betragen, die entweder ebensoviel Eiern entstammen oder aber aus einem einzigen Ei auf polyembryonalem Wege sich entwickelt haben können. — Die Raupenfliegen (Tachinen) bringen ihre Nachkommenschaft auf verschiedene Weise dem Wirtstier zu: die einen legen ihre Eier auf der Raupe usw. ab, so daß die daraus auskommenden Larven sich durch die Haut einbohren müssen; die anderen setzen ihre Eier auf von Raupen begangenen Nadeln oder Blättern ab, und die daraus auskommenden Larven heften sich an die vorbeilaufenden Opfer fest, um sich einzubohren; manche Tachinen führen mit einem Legeapparat ihre Eier resp. Larven in den Körper des Wirtstieres ein; und manche endlich legen winzig kleine Eier auf Blättern ab, wo dieselben von den Raupen zugleich mit der Blattsubstanz gefressen und so in den Wirtskörper aufgenommen werden. Gewöhnlich können nur ganz wenige Tachinenlarven in einem Wirtstier heranreifen, während die überzählig eingedrungenen Larven an Nahrungs- und Raummangel zugrunde gehen. — Die Tachinen befallen ihre Opfer meistens im Larvenstadium, während die Schlupfwespen sowohl in den Eiern als den Larven und Puppen, und sogar wenn auch selten, in den Imagines schmarotzen. Häufig kommt es vor, daß eine Insektenart in jedem ihrer Entwickelungsstadien ihre besondere Parasiten hat, so daß die Vermehrung der betr. Art durch eine ganze „Parasitenreihe“ in Schach gehalten wird. Die Parasiten können

ihrerseits wieder Parasiten (2. Grades oder Hyperparasiten) haben und diese wiederum Parasiten 3. Grades usw., was eine äußerst komplizierte Struktur des vermehrungsregulierenden Faktorenkomplexes ergibt. Eine besondere Form des Parasitismus ist der sogenannte Brutparasitismus, der die sozialen Insekten (Ameisen, Termiten) betrifft und der darin besteht, daß die Eier und Larven fremder Insekten von den Arbeitern der Ameisen oder Termiten gepflegt und aufgezogen wird, gleichwie die eigene Brut, ja mitunter sogar noch sorgsamer als diese, so daß die eigene Brut zu Schaden kommt. So ist die Entstehung der sogenannten Pseudogynen, jener krüppelhaften unbrauchbaren Zwischenformen in den Kolonien von Formica rufa usw. auf die Aufzucht der Larven des Staphylinen Lomechusa strumosa zurückzuführen.

Soziale Beziehungen sind bei den Insekten eine relativ häufige Erscheinung. Zum weitaus größten Teil stellen die Gesellschaften der Insekten Familienverbände dar, d. h. bestehen aus den Nachkommen einer Mutter. Wir können bei den Insekten das Gesellschaftsleben von den primitivsten Anfängen bis zur höchsten Entfaltung, die lebhafte Anklänge an das menschliche Gesellschaftsleben zeigen, antreffen; so haben wir einerseits die fast ganz ungegliederten Gesellschaften der familienweise beisammenbleibenden Raupen der Prozessionsspinner und verschiedener verwandter Schmetterlinge, oder die kolonnenweise fressenden Larven des Riesenbastkäfers (Dendroctonus micans), unter denen schon eine geringe Arbeitsteilung zu herrschen scheint; und andererseits die hochentwickelten Staaten der Bienen, Ameisen und Termiten, die in zahlreiche Kasten gegliedert sind und eine erstaunlich weitgehende Arbeitsteilung aufweisen können. Da das Staatenleben der Tiere in einem besonderen Artikel behandelt ist (Tierstaaten), so soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Symbiotische Beziehungen endlich finden sich vornehmlich in Verbindung mit sozialen Insekten; und zwar entweder in der Weise, daß nicht soziale Insekten symbiotisch bei sozialen leben (z. B. Blattläuse und Ameisen oder zahlreiche andere Ameisen- und Termitengäste), oder aber in der Weise, daß zwei oder mehrere verschiedenen Arten angehörige soziale Insekten zu einer symbiotischen Gemeinschaft zusammentreten (z. B. verschiedene Ameisenarten oder Ameisen und Termiten).

Beziehungen der Insekten zum Menschen. Vom Standpunkt des praktischen Menschen zerfallen die Insekten in nützliche und schädliche Formen. Unter den nützlichen Insekten sind zunächst die zu stellen, welche dem Menschen nutzbare Produkte liefern, wie die Seidenraupen, welche die Seide produzieren, die Cocchenillaus, aus welcher der Karminfarbstoff gewonnen wird, gewisse Gallwespen, deren Gallen zur Gerbstoff-Fabrikation verwandt werden, und die Honigbiene, die Honig und Wachs (für ca. 20 bis 30 Mill. M. pro Jahr in Deutschland und 80 bis 90 Mill. M. in den Vereinigten Staaten) produziert. Die Honigbiene erweist sich aber außerdem noch indirekt nützlich, indem sie durch die Bestäubung der Ostblüten wesentlichen Einfluß auf den Ausfall der Obsternte ausübt. Der Wert, den die Biene durch diese Tätigkeit schafft, soll 4 bis 5 mal größer sein als der aus der Honig- und Wachserzeugung resultierende. Weitaus das größte Kontingent der nützlichen Insekten liefern die Raubinsekten und Parasiten, welche durch ihre fortwährende Vertilgung der zahlreichen unsere Nutzgewächse bedrohenden Schädlinge dem Menschen unschätzbare Dienste leisten. Welche enormen Werte durch sie gerettet werden können, lehrt das Beispiel des Cocinelliden Novius cardinalis, der es in kurzer Zeit fertig brachte, die Wollschildlaus Icerya Purchasi, welche die ganzen Orangen- und Zitronenkulturen Kaliforniens zu vernichten drohte, in Schach zu halten.

Die schädlichen Insekten treten dem Menschen in verschiedener Weise entgegen. Einmal dadurch, daß sie Krankheitskeime auf ihn selbst oder auf seine Haustiere übertragen, wie z. B. die Stechmücken, welche die Malaria und das gelbe Fieber, die Tse-Tse-Fliegen, welche die Schlafkrankheit und die Nagana übertragen, ferner die Flöhe, die an der Verbreitung der Pest beteiligt sind, und auch die so harmlos erscheinende Stubenfliege, die die Keime allermöglichen bazillären Krankheiten (Tuberkulose, Typhus) mit sich herumschleppt. Außerdem gibt es viele Insekten, die als Parasiten den Menschen usw. belästigen, worüber oben schon einiges berichtet ist. — Sodann seien die sogenannten Haus- und Magazininsekten erwähnt, welche die Küchenvorräte, Kleider, Möbel in unseren Wohnungen, die Getreide- und Mehlvorräte in den Magazinen, die Bücher der Bibliotheken, die Insektensammlungen und Herbarien in den Museen usw. beschädigen oder auch ganz vernichten können. Und endlich ist das Riesenheer der Pflanzenschädlinge zu nennen, die unsere Nutzpflanzen fortwährend bedrohen. Gibt es doch kaum eine Kultur- oder Nutzpflanze, die nicht von einer oder mehreren Insektenarten heimgesucht wäre. Der Schaden, der der Land- und Forstwirtschaft aus dieser Tätigkeit der Insekten erwächst, ist ganz enorm: den jährlichen Maikäferschaden in Frankreich schätzt man auf

250 Millionen, in Hauptflugjahren sogar auf eine Milliarde Fr.; der Heu- und Sauerwurm hat dem deutschen Weinbau in manchen Jahren 40 bis 50 Mill. M. Verlust gebracht; der Baumwollkapselkäfer (ein Rüsselkäfer, Anthonomus grandis) verursacht in Texas jährlich ca. 100 Mill. M. Ausfall; die Tschintschwanze soll den Ertrag des Weizen- und Maisbaues der Vereinigten Staaten um 140 Mill. M. jährlich schmälern, und der Apfelwickler verursacht in Amerika jährlich 40 bis 50 Mill. M. Schaden. Der Gesamtverlust den die deutsche Land- und Forstwirtschaft jährlich erleidet, dürfte mit 100 bis 120 Mill. M. nicht zu hoch gegriffen sein; für die Vereinigten Staaten wird er auf nicht weniger als 3 Milliarden M. veranschlagt. Diese Zahlen reden eine deutliche Sprache, und zeigen und aufs drastischste, wie tief die Tätigkeit der Insekten ins menschliche Kulturleben eingreift. Sie lehren uns zugleich, eine welch wichtige Rolle der Entomologie zufällt und welch große Aufgaben diese Wissenschaft noch zu erfüllen hat.

V. Systematik.

Die Insekten sind nach H. Prell in zwei Unterklassen einzuteilen; die Anamerentoma und Holomerentoma. Weitaus der größte Teil der Insekten entfällt auf die zweite Unterklasse, die wir in 9 Ordnungsgruppen und 22 Ordnungen zerlegen. Wir halten uns dabei in der Hauptsache an Handlirsch.

I. Unterklasse Anamerentoma. Verlassen das Ei mit vollständiger Segmentzahl; Mundteile entotroph, d. h. durch Vorwuchern einer Mundfalte vollständig in die Kopfkapsel verlagert; stets ungeflügelt; am Abdomen ohne Styli und Cerci, dagegen mit Stylopoden.

1. Ordnung Protura. Segmentzahl des Abdomens postembryonal durch Hemianamorphose von 9 auf 12 erhöht; Körper lang und schlank; Kopf birnförmig, ohne Augen und Antennen; Labialtaster vorhanden; erstes Beinpaar dient als Tastorgan, die ersten drei Abdominalsegmente mit freien Stylopoden; wohlausgebildete Sexualanhänge in beiden Geschlechtern. — Kleine verborgen lebende Insekten mit Tracheensystem (Fig. 32)



Fig. 32. Acerentomon Doderoi ♀. Nach H. Prell.

(Eosentomon) oder ohne ein solches, (Acerentomon).

2. Ordnung Collembola. Segmentzahl dauernd oligomer; Abdomen mit höchstens 6 Segmenten; Körper gedrungen; Kopf gerundet; Labialtaster fehlen; Abdomen mit verwachsenen Stylopoden; Sexualanhänge rudimentär.

1. Unterordnung Arthropleona. Körper zylindrisch; Abdomen deutlich segmentiert, häufig mit Springapparat; ohne Tracheensystem. — Podura (Wasserfloh), Desoria (Gletscherfloh) auf Schnee und Eis der Polarländer und Hochgebirge.

2. Unterordnung Symphypleona. Körper kugelig, Abdominalsegmente meist verwachsen, stets mit Springapparat; mit Tracheensystem. — Smynturus.

II. Unterklasse Holomerentoma. Verlassen mit vollständiger Segmentzahl das Ei. Mundgliedmaßen meist ektotroph; meist geflügelt; Abdomen oft mit Styli oder Cerci, selten mit Stylopoden; mit Tracheensystem. Umfaßt die meisten Insekten.

1. Ordnungsgruppe Thysanuroidea. Stets flügellos, zarthäutig mit langen Fühlern, am Abdomen wohlausgebildete Cerci und Styli, meist auch Ventralsäckchen.

1. Ordnung Entognatha (Diplura). Mundteile entognath; Labialtaster reduziert; Körper behaart; Augen fehlen; ohne medianen Schwanzanhang.

1. Unterordnung Campodeidea (Rhabdura). Lange gegliederte Cerci, ohne Drüsen; Ovarien einfach; Abdomen mit einem Paar Stylopoden und zahlreichen Styli. — Campodea staphylinus Westw. (Fig. 33).

2. Unterordnung Japygidea (Dicellura). Cerci meist ungegliedert und zangenförmig, mit Drüsen; Ovarien kammförmig. — Japyx, Anajapyx.

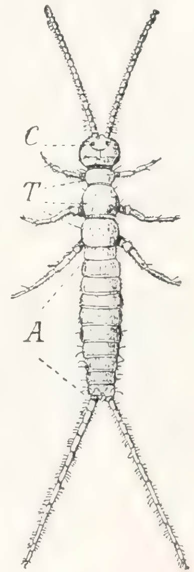


Fig. 33. Campodea staphylinus. Aus Hertwig.

2. Ordnung Ectognatha (Thysanura). Mundteile ektognath; Labialtaster wohl ausgebildet; zusammengesetzte Augen; Körper beschuppt; mit medianem Schwanzanhang, Ovarien, kammförmig.

1. Unterordnung Machilida. Mit Styli an den Schreitbeinen, zahlreiche Styli und Ventralsäckchen am Abdomen, springfähig, Rücken meist stark gewölbt. — Machilis, Felsenspringer oder Steinhüpfer.

2. Unterordnung Lepismida. Ohne Styli an den Schreitbeinen, gewöhnlich nur wenige Styli am Abdomen und nur selten Ventralsäckchen vorhanden; nicht springfähig, Körper meist abgeflacht. —

Lepsima saccharina L. Zuckergast, lästiges Hausinsekt.

2. Ordnungsgruppe Orthopteroidea. Mundgliedmaßen meist beißend; die beiden Flügelpaare entweder ungleich (Vorderflügel pergamentartig) oder aber gleichartig; Prothorax meist groß und frei beweglich; Cerci meist vorhanden; Larven stets primär; Epimorphose (s. lat.).

3. Ordnung Orthoptera (Saltatoria). Großer, hypognather Kopf; Prothorax groß, beweglich; Vorderflügel stärker chitinisiert; Hinterflügel meist groß, fächerförmig; Hinterbeine als Springbeine entwickelt. Meist mit kräftigen Tonapparaten ausgestattet.

1. Unterordnung Acridiida. Fühler kürzer als der halbe Körper, schnur- oder fadenförmig; Tympanalorgan am 1. Abdominalsegment; Tonerzeugung durch Streichen der Hinterschenkel gegen vorspringende Flügeldeckenleisten.

Pachytylus migratorius L., europäische Wanderheuschrecke, Schistocerca peregrina Ol. afrikanische Wanderheuschrecke, ungeheueren Schaden an Feldfrüchten anrichtend. Psophus stridulus L. Wiesenschnarre.

2. Unterordnung Locustida. Fühler sehr lang und dünn, borstenförmig, Thympanalorgan in den Vordertibien, Zirporgan an der Basis der Vorderflügel.

Familie Locustidae, Laubheuschrecken (Fig. 34). Körper meist komprimiert, Fühler meist länger als der Körper, Tarsen viergliedrig. Führen ein freies Leben auf Gebüsch oder Gras, meist räuberisch. Locusta viridissima L., Heupferd; Decticus verrucivorus L. Warzenbeißer.

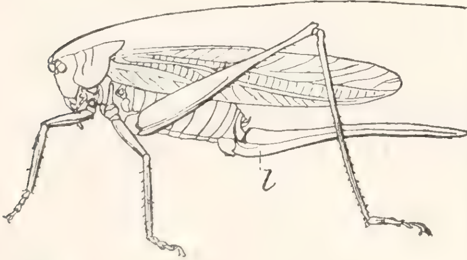


Fig. 34. Locusta caudata. Weibchen. l Legescheide. Aus Hertwig.

Familie Gryllidae, Grillen. Körper walzenförmig, Fühler meist kürzer als der Körper Tarsen dreigliedrig, Flügeldecken meist kurz, von den Hinterflügeln in der Ruhe weit überragt; Vorderbeine zuweilen als Grabbeine ausgebildet. Leben meist unterirdisch, nähren sich von Wurzeln und Tieren. Gryllus campestris L. Feldgrille, Gryllotalpa vulgaris Latr. Maulwurfsgrille, ein arger Gartenschädling.

4. Ordnung Phasmodea. Körper stab- oder blattförmig; Vorderflügel meist verkürzte Deckflügel; Hinterflügel stark fächerförmig; oft auch beide Flügel fehlend; Beine als Schreitbeine ausgebildet, mit großen Haftlappen.

Familie Phasmatidae, Gespenstheuschrecken. Bacillus Rossii F. Staubheuschrecke Südeuropa. Phyllum pulchrifolium Serv. Wandelndes Blatt. Schutzanpassung.

5. Ordnung Dermaptera. Körper langgestreckt, abgeflacht, Vorderflügel kurze horizontal aufliegende Flügeldecken, welche den Hinterleib frei lassen; Hinterflügel groß fächerförmig und doppelt quergefaltet; Fühler schnurförmig, Geschlechtsöffnung des ♂ paarig oder unpaar; Cerci meist zangenförmig.

Familie Forficulidae, Ohrwürmer. Leben von Tier- und Pflanzenstoffen, tagsüber in Schlupfwinkeln. Forficula auricularia L. (Fig. 35). Labidura riparia Pall. —

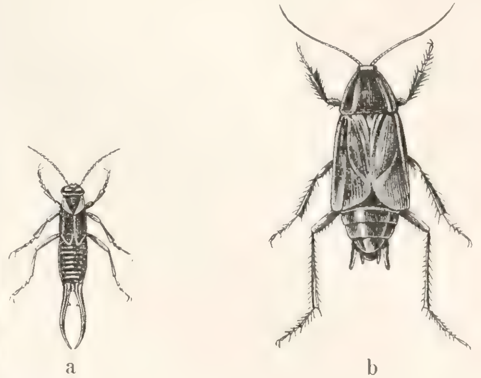


Fig. 35. a Forficula auricularia. b Periplaneta orientalis. Aus Claus-Grobben.

Anhang zu den Dermaptera. Hemimerus talpoides Wlk. (Diplogossata), Ektoparasit auf Säugern, von lebenden oder toten Epidermisgebilden sich nährend. Augen und Flügel rückgebildet, Körper breit, Thorax seitlich verbreitert, lange ungegliederte Cerci; vivipar.

6. Ordnung Thysanoptera. Mundteile saugend, eine Maxille stark rückgebildet, gleichartige schmale wimperhaarige Flügel, Beine mit Endbläschen.

Familie Thripsidae. Kleine auf Blättern und Blühten lebende Tiere, welche mitunter sehr schädlich werden. Thrips cerealium Halid. Getreideblasenfuß.

7. Ordnung Oothecaria. Breiter hypognather Kopf; lange borstenförmige Fühler; Vorderflügel meist Flügeldecken; selten flügellos; Eier in Kapseln gelegt; Cerci gegliedert.

1. Unterordnung Blattodea. Prothorax

stark verbreitert, den Kopf meist überragend (Fig. 35b); Eikapsel wird von der Mutter lange herumgetragen.

Familie Blattidae. Leben von pflanzenlichen und tierischen Stoffen; vielfach als lästige Hausinsekten; Periplaneta orientalis L. (Küchenschabe), aus dem Orientein gewandert. Phyllodromia germanica L.

2. Unterordnung Mantodea. Prothorax stark verlängert, schmäler als der Kopf; Vorderbeine zu Raubbeinen umgebildet; Eikapseln frei an festen Gegenständen abgesetzt.

Familie Mantidae, Fangheuschrecken. Mantis religiosa, Gottesanbeterin, Südeuropa.

8. Ordnung Corrodentia. Mundteile beißend, zuweilen reduziert, entweder mit gleichartigen Flügeln oder flügellos; sowohl freilebend als ektoparasitisch.

1. Unterordnung Isoptera (Termitida). Mundteile wohl entwickelt, Fühler schnurförmig, große gleichartige netzartige Flügel, die bald abgeworfen werden; Cerci vorhanden; viergliedrige Tarsen.

Familie Termitidae, Termiten oder weiße Ameisen. Leben in Staaten mit bisweilen sehr weitgehender Arbeitsteilung (Geschlechtstiere, mehrere Arbeiter- und Soldatenkasten); führen meist ein verborgenes Leben, unterirdisch oder im Holz; bauen Nester aus Erde (mitunter viele Meter hohe Haufen) oder aus Karton; nähren sich hauptsächlich von pflanzlichen Stoffen; viele Arten züchten Pilze. Sehr schädlich in den tropischen Ländern. — Termes (Fig. 36) Soldaten mit kräftigen Mandibeln. Eutermes, Soldaten mit retortenförmigem Kopf, Retortenstiel (Nase) dient als Ausführgang von Verteidigungsdrüsen.

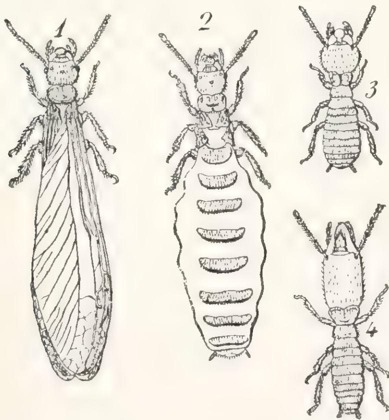


Fig. 36. Termes lucifugus. 1 Geflügeltes Geschlechtstier, 2 Königin, 3 Arbeiter, 4 Soldat.

2. Unterordnung Copeognatha. Mundteile beißend, Lippentaster reduziert, Fühler lang borstenförmig; vier gleichartige, zarte Flügel (oder flügellos); viergliedrige Tarsen.

Familie Psocidae, Holzläuse. Psocus nebulosus Steph. auf Holz, Atropos pulsatoria L. Bücherlaus, flügellos, in Insektensammlungen, Bibliotheken usw.

3. Unterordnung Mallophaga. Mundteile beißend, jedoch reduziert (Maxillen tasterlos, verkümmert, Unterlippe mit oder ohne Taster); Kopf auffallend groß, Flügel fehlend; die kurzen Beine zum Laufen und Anklammern eingerichtet; leben ektoparasitisch auf Warmblütern; nähren sich von toten Epidermisgebilden (Federlinge, Haarlinge).

Trichodectes canis Geer, auf dem Hund.

Menopon pallidum Nitsch, auf dem Haushuhn (Fig. 37).

4. Unterordnung Siphunculata. Mundteile stark rückgebildet und modifiziert (Oberlippe zu einem Saugrohr, Unterlippe zu einem Bohrstachel umgebildet, Ober- und Unterkiefer rückgebildet), Brustsegmente nur undeutlich geschieden, flügellos Beine als Klammerorgane ausgebildet. Leben parasitisch auf der Haut von Säugetieren und saugen Blut.

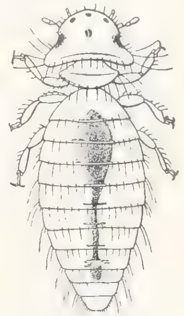


Fig. 37. Menopon pallidum. Aus Claus-Grobben.

Familie Pediculiden, Läuse. Pediculus capitis Geer. Kopflaus, Phthirius pubis L. Filzlaus (Fig. 38).

9. Ordnung Embidaria. Körper schlank, Mundgliedmaßen beißend, Flügel gleichartig, häutig und wenig geadert (können auch fehlen), Vordertarsen mit Spinnapparat, Abdomen mit Cerci (Fig. 30).

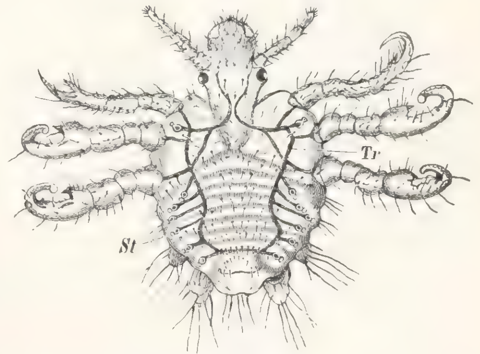


Fig. 38. Phthirius pubis. Aus Claus-Grobben.

Familie Embiidae. Embia Solieri Ramb. Südeuropa.

3. Ordnungsgruppe Coleopteroidea. Mundwerkzeuge kauend, selten rudimentär; Vorderflügel meist zu Flügeldecken umgebildet, selten rückgebildet; Hinterflügel ge-

wöhnlich unter den Flügeldecken eingefaltet (oder fehlend). Prothorax (mit wenig Ausnahmen) gut entwickelt und frei beweglich. 4 oder 6 Malpighische Gefäße. Tertiäre Larven, Holometabalie.



Fig. 39.



Fig. 40.

Fig. 39. Embia mauritanica. Aus Claus-Grobben.

Fig. 40. Calosoma sycophanta. Aus Hertwig.

10. Ordnung Coleoptera. Kauende Mundwerkzeuge, Vorderflügel als Elytren ausgebildet, freibeweglicher Thorax.

1. Unterordnung Adephaga. Eiröhren mit wechselständigen Nährkammern, 4 Malpighische Gefäße, Hoden aus einfachem Blindschlauch bestehend. Flügelgeäder durch queradrige Verbindung der Mediana 1 und 2 ausgezeichnet, Larven meist campodeoid mit zweigliedrigen Tarsen.

Die wichtigsten Familien der Adephagen sind die Carabidae, Cicindelidae, (Carabus auratus, Goldhenne, Calosoma sycophanta, Puppenräuber (Fig. 40), nützlich durch Vertilgen schädlicher Raupen), die Dytiscidae, Schwimmkäfer (Dytiscus marginalis, Gelbrandkäfer, der Fischbrut gefährlich), Gyrinidae, Taumelkäfer, Paussidae (hochspezialisierte, räuberisch in Ameisennestern lebende Formen).

2. Unterordnung Polyphaga. Eiröhren mit endständiger Nährkammer, 4 oder 6 Malpighische Gefäße, Hoden aus Follikeln bestehend, Mediana 1 und 2 nicht durch Queraderung miteinander verbunden (entweder ohne jede Verbindung oder Mediana 1 als rücklaufende Ader von Mediana 2 ausgebildet), Larven sehr verschieden, mit oder ohne Beine, letztere stets eingliedrige Tarsen besitzend.

1. Familienreihe Staphylinoidea. Mediana 1 und 2 ohne jede Verbindung, 4 Malpighische Gefäße; Hoden mit sitzenden Follikeln; Larven niemals maden- oder engerlingartig. — Hierher Familie Staphylinidae, mit verkürzten Flügeldecken, die Pselaphidae, Clavigeridae, (Keulenkäfer, als Ameisengäste lebend); die Silphidae, Aaskäfer, von Raub oder tierischen Leichen lebend; die Histeridae, Stutzkäfer, die Platypsillidae (Parasiten auf Bieber), Trichopterygidae (die kleinsten Käfer).

2. Familienreihe Diversicornia. Mediana meist als rücklaufende Ader von Mediana 2, 4 oder 6 malpigh. Gefäße; Larven sehr verschieden, mit oder ohne Beine. — Hierher werden von Ganglbauer die Mehrzahl der Käferfamilien (ca. 50) gestellt, die aber nach Handlirsch verschiedenen phylogenetischen Reihen angehören. — Die wichtigsten Familien sind: Familie Malacodermata. Weichkäfer mit weichen Flügeldecken. Larven leben von Tieren. Lampyris noctiluca L. Johanniswurm, Leuchtkäfer. — Familie Elateridae. Schnellkäfer, Schmiede, durch ihr Schnellvermögen ausgezeichnet. Larven (Drahtwürmer) teils räuberisch, teils von Wurzeln lebend und dadurch schädlich. Lacon murinus, Agriotes segetum Saatschnellkäfer, Pyrophorus noctilucus L., Cucujo genannt, mit großen stark leuchtenden Leuchtorganen am Prothorax. — Familie Buprestidae. Prachtkäfer, meist durch lebhaft metallische Färbung ausgezeichnet. Die Larven meist beinlos, unter Rinde oder im Holz lebend und dadurch forstschädlich. Agrilus biguttatus Fabr., Calcophora mariana L. in alten Kiefernstöcken. — Familie Cleridae. Trichodes apiarius L. Bienenwolf, Larve schmarotzt in Bienenstöcken; Clerus formicarius durch Vertilgen von Borkenkäfern nützlich. — Familie Lymexylonidae. Larven leben im Holz. Lymexylon navale, Schiffswerftkäfer. — Familie Anobiidae. Anobium pertinax, die Totenuhr. — Familie Dermestidae, Speckkäfer. Leben von toten tierischen Stoffen. Dermestes lardarius L., Attagenus pellio, Pelzkäfer. — Familie Hydrophilidae, Wasserkäfer. Hydrophilus piceus, Kolbenkäfer. — Familie Coccinellidae, Marienkäfer. Sehr nützlich durch Vertilgen von Blatt- und Schildläusen usw. Coccinella septempunctata L.

3. Familienreihe Heteromera. Flügelgeäder wie bei der vorigen Reihe; meist 6 (nur ausnahmsweise 4) malpigh. Gefäße; Tarsen heteromer, d. h. 5 Glieder an den Vorder- und Mittelbeinen, 4 Glieder an den Hinterbeinen; Larven meist mit kurzen Beinen. — Hierher die Familien Meloidae; Pflasterkäfer, Blut stark cantharidinhaltig, Hypermetabolie. Meloe proscarabaeus L.; Maiwurm, Lytta vesicatoria L., Spanische Fliege, zur Herstellung von blasenziehenden Pflaster verwandt. — Familie Tenebrionidae. Tenebrio molitor, Mehlwurm.

4. Familienreihe Phytophaga. Flügelgeäder wie bei den vorhergehenden; 6 Malpighische Gefäße; Tarsen cryptopentamer (d. h. 5 Glieder, mit kleinem, mit dem Endglied verwachsenen, bisweilen undeutlichem vierten Glied, breiter Sohle der drei ersten Glieder, selten angesprochen pentamer). — Hierher Familie Cerambycidae, Bockkäfer. Meist mit langen einfachen oder gesägten Fühlern; Larven beinlos oder mit rudimentären Beinen, meist im Holz lebend, viele forstschädlich. Cerambyx cerdo L. Großer Eichenbock. Lamia textor L. Weberbok. — Familie Chrysomelidae, Blattkäfer. Larven frei auf den Blättern lebend, mit gut ausgebildeten Beinen. Chrysomela violacea L., Leptinotarsa decemlineata Say. Coloradokäfer, schlimmer Kartoffelschädling in Amerika, Lina populi L. Aspenblattkäfer, Haltica oleraceae L. Erdfloh.

5. Familienreihe Rhynchophora. Von allen

vorhergehenden Familienreihen verschieden durch Verschmelzung der Gularnähte und Erlöschen der Pleuralnähte des Prothorax; Fühler entweder gerade oder aber meist gekniet; Tarsen meist cryptopentamer; Hodenfollikel gestielt; 6 Malpighische Gefäße; Larven meist beinlos oder nur mit kurzen Beinen, madenförmig. — Familie Rhynchitidae, Blattroller. Die Eier werden in kunstvoll zusammengerollten Blättern untergebracht. Rhynchites betulae L. Rebenstecher. — Familie Curculionidae, Rüsselkäfer mit deutlichem Rüssel und geknieten Fühlern. Larve unter Rinde oder im Holz, oder aber in der Erde von Wurzeln sich nährend und dadurch schädlich werdend. Imago Rinde oder Blätter benagend. Hylobius abietis L. ärgster Schädling von Forstkulturen, Rhynchophorus palmarum L. Palmbohrer. — Familie Ipidae, Borkenkäfer. Ohne eigentlichen Rüssel; mit geknieten Fühlern. Mutterkäfer bringt die Eier in selbstgegrabenen Gängen in der Rinde oder im Holz unter (Muttergänge), die Larven nagen von da aus zahlreiche Larvengänge; jede Art hat ihr charakteristisches Fraßbild; können sehr schädlich werden. Ips typographus L., Buchdrucker an Fichte, Hylesinus piniperda L., Waldgärtner, an Kiefer.

6. Familienreihe Lamellicornia. Fühler mit hochdifferenzierter Keule; ebenso Beine hochdifferenziert, zuweilen die Vorderbeine als Grabbeine ausgebildet; Tarsen meist fünfgliedrig; Hodenfollikel rundlich und gestielt, 4 Malpighische Gefäße; Mediana 1 meist als rücklaufende Ader von Mediana 2; Larven meist ohne Ocellen, mit dickem ventralwärts gekrümmten Körper und mit Beinen (Engerling). — Hierher Familie Lucanidae, Lucanus cervus, Hirschkäfer. Männchen mit geweihartig verlängerten Mandibeln. — — Familie Scarabaeidae. Melolontha vulgaris Fabr. Maikäfer. Larve (Engerling) durch Wurzelfraß und Imago durch Blattfraß sehr schädlich. Scarabaeus (Ateuchus) sacer L. heiliger Pillendreher. Cetonia aurata, Rosenkäfer, Oryctes nasicornis L. Nashornkäfer. Dynastes Hercules, Herkuleskäfer (Südamerika).

11. Ordnung Strepsiptera. Mundwerkzeuge rudimentär; Vorderflügel (beim ♂) stummelförmig, an der Spitze aufgerollt, Hinterflügel groß, der Länge nach faltbar, Metathorax mächtig ausgebildet, im Gegensatz zu den beiden ersten Brustringen. Weibchen flügel- und beinlos. Holometabolie. Larvaler Dimorphismus (erste Larve campodeoid, triungulinusähnlich, zweite eine fußlose Made). Leben parasitisch in Hymenopteren („stylopisiert").

Familie Stylopidae. Xenos Rossii Kirby in Polistes gallica (Fig. 41). Stylops melittae Kirby in Andrena.

4. Ordnungsgruppe Hymenopteroidea. Mundwerkzeuge beißend oder leckend; Flügel gleichartig häutig, Vorderflügel größer als die Hinterflügel; Flügel können auch fehlen; Prothorax klein, Pronotum, meistens mit dem Mesonotum verwachsen; zahlreiche (mindestens 6) Malpighische Gefäße. Holometabolie; mit freier Puppe.

12. Ordnung Hymenoptera. Mit der Charakteristik der Ordnungsgruppe.

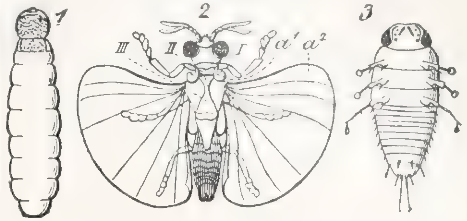


Fig. 41. Xenos Rossii. 1 Weibchen, 2 Männchen, 3 Larve; a_1 rudimentärer Vorderflügel, a_2 Hinterflügel, I, II, III die Thoraxsegmente. Aus Hertwig.

1. Unterordnung Symphyta. Hinterer Abschluß der Brust durch das Metathorakalsegment gebildet; Hinterleib der Brust mit breiter Basis ansitzend, Trochanter zweiringlig; ♀ niemals mit Giftstachel; Larven entweder nur mit Thorakalbeinen oder auch mit Afterbeinen.

Familie Tenthredinidae, Blattwespen. Larven (Afterraupen) leben frei auf Blättern, von denen sie sich nähren. Lophyrus pini L. Kiefernblattwespe, Cimbex femorata L. auf Weiden. — Familie Uroceridae, Holzwespen. Larven ohne Afterbeine leben im Holz; ♀ mit langem Legebohrer, mit dem sie die Eier tief ins Holz einführen. Sirex gigas L. Riesenholzwespe (Fig. 42), technisch schädlich.



Fig. 42. Sirex gigas. Aus Hertwig.

2. Unterordnung Apocrita. Hinterer Abschluß der Brust wird durch das erste Abdominalsegment bewirkt; Hinterleib gestielt; Trochanter ein- oder zweiringlig; mit Legebohrer oder mit Giftstachel. Larven madenartig.

1. Familienreihe Terebrantia. Weibchen mit Legebohrer, frei am Hinterleibsende hervorstehend. Trochanter zweiringlig. — Hierher Familie Cynipidae, Gallwespen, Larvenentwicklung in anormalen Gewebswucherungen (Gallen) der Pflanze; vielfach Heterogonie.

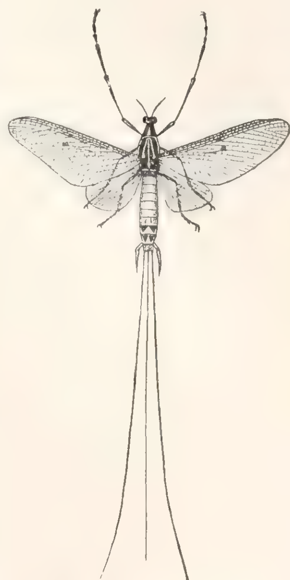
Cynips folii L. erzeugt die Galläpfel an der Eiche, Cynips calicis Htg., erzeugt die gerbstoffhaltigen Knopperngallen. — Familie Ichneumonidae. Ungeheuer artenreiche Familie, deren Larven meist parasitisch in anderen Insekten leben. Anomalon circumflexum, große in Kiefernspinnerraupen schmarotzende Art, Teleas ovulorum, winzige in Schmetterlingseiern schmarotzende Form. Familie Chrysididae. Goldwespen. Meist lebhaft metallisch gefärbt, hartschalig, Abdomen einrollbar; Larven parasitisch in den Nestern solitärer Bienen und Wespen.

2. Familienreihe Aculeata. Weibchen mit einziehbarem Giftstachel. Trochanter einringlig. — Hierher Familie Formicidae. Ameisen. Ausgesprochen sozial mit Arbeitsteilung in geflügelte Geschlechtstiere, flügellose Arbeiter und Soldaten (reduzierte ♀♀); Männchen scheiden bald nach der Hochzeit aus; bauen Nester aus Erde oder vegetabilischem Material; nähren sich teils vom Raub, teils von Ausscheidungen anderer Tiere, teils von Pflanzen, einige züchten Pilze, andere halten sich Haustiere (Blattläuse). Unternehmen bisweilen große Kriegszüge gegen andere Arten, um deren Arbeiter als Sklaven zu erhalten. Psychisch hochstehend. Formica rufa L. rote Waldameise, große Haufen aus Nadelresten usw. bauend, durch Vertilgen schädlicher Insekten forstnützlich. Camponotus herculeanus L. Roßameise, lebt in stehenden Bäumen (schädlich), Polyergus rufescens Amazonenameise, Myrmica rubra L., Lasius niger L. — Familie Vespidae, Faltenwespen. Gesellschaftlich oder solitär lebend. Bauen teils sehr kunstvolle Nester aus Lehm oder Karton. Nähren sich von anderen Insekten oder Honigsäften. Vespa crabro L. Hornisse, Stich gefährlich, sozial. Odynerus parietum L. lebt solitär. — Familie Sphegidae, Grabwespen. Solitär; Brut in besonderen Zellen in der Erde oder im Holz untergebracht; als Nahrung dienen der Brut Insekten, die von den Weibchen erbeutet und in gelähmten Zustand eingetragen werden. Sphex maxillosus Fbr., Ammophila sabulosa L. — Familie Apidae, Bienen. Gesellig und solitär; füttern ihre Brut mit Honig und Blütenstaub. Apis mellifica L. Honigbiene, kunstvolle Bauten aus Wachs; große Staaten aus vielen Tausenden Arbeitern bestehend Bombus lapidarius Fbr. Hummel. Nester primitiv; kleine Staaten mit nur einigen hundert Arbeitshummeln. Psithyrus, Schmarotzerhummel, Larven parasitisch in den Nestern anderer Hummeln. Anthophora parietina Fabr., Mauerbiene, solitär, Brutzellen aus Lehm oder Sand in Mauerlöchern oder Lehmwänden. Xylocopa violacea Fabr. Holzbiene in Röhren alter Baumstämme nistend. Andrena, Erdbiene, solitär, in der Erde in leichtem sandigen Boden nistend. Megachile centuncularis L Tapezierbiene, Nest aus abgebissenen Blattstücken gebildet.

5. **Ordnungsgruppe Amphibiotica** (Archipteroidea). Diese Gruppe schließt sich wieder an die 1. Ordnungsgruppe Thysanuroidea an. — Mundgliedmaßen beißend; zwei Paar gleichartiger häutiger netzadriger Flügel; zahlreiche Malpighische Gefäße; Abdomen mit Cerci. — Larven wasserbewohnend, mit Tracheenkiemen. Hemimetabole Entwickelung. Die drei in dieser Ordnungsgruppe vereinigten Ordnungen stehen sich nicht sehr nahe.

13. Ordnung Ephemerida. Mundteile der Imago verkümmert; Fühler kurz, pfriemenförmig; Flügel zarthäutig, das hintere Paar kleiner als das vordere, selten ganz fehlend; Abdomen mit langen gegliederten Cerci, außerdem meist noch mit langem medianen Schwanzanhang; Geschlechtsöffnungen beider Geschlechter paarig. — Larve mit beißenden Mundteilen. Mandibeln amphipodenähnlich; Abdomen meist mit blattförmigen Tracheenkiemen. Entwickelung prometabol mit einem vorimaginalen, flugfähigen Stadium (Subimago). Langes Larvenleben mit zahlreichen Häutungen, dagegen sehr kurze Imaginalzeit.

Ephemera vulgata (Fig. 43), Eintagsfliegen, Palingenia longicauda Ol., Uferaas, Cloëon dipterum L., ohne Hinterflügel.


Fig. 43. Ephemera vulgata. Aus Claus-Grobben.

14. Ordnung Plecoptera (Perlaria). Mit schwachen beißenden Mundteilen und langen borstenförmigen Fühlern; Flügel gleichartig zarthäutig, Hinterflügel breiter als die Vorderflügel; mit Analfächer; Abdomen meist mit zwei, zuweilen sehr langen Cerci. Oft mit thorakalen Tracheenkiemenresten. — Larve campodeoid mit thorakalen Tracheenkiemenbüscheln und Cerci, lebt in fließendem Gewässer unter Steinen.

Perla bicaudata L. Uferbold.

15. Ordnung Odonata. Mit kräftigen beißenden Mundgliedmaßen, großem sehr beweglichem Kopf mit mächtigen Fazettenaugen und kurzen pfriemenförmigen Fühlern. Die vier schmalen Flügel meist gleich groß, glasartig, hart, dicht genetzt; Prothorax reduziert, Meso- und Metathorax miteinander verwachsen; Abdomen mit Cerci; männlicher Kopulationsapparat von der Geschlechtsöffnung entfernt am 2. Abdominalsegment ge-

legen. Sekundäre Larven mit Tracheenkiemen am Hinterende des Abdomens oder Darmtracheen; Unterlippe zu einem weitvorstreckbaren Fangarm ausgebildet.

1. Unterordnung Anisoptera. Flügel ausschließlich vertikal beweglich, in der Ruhe wagrecht und seitlich abstehend. Larve mit Rektalkiemen.

Libellula quadrimaculata L., oft in großen Zügen wandernd. Aeschna grandis L.

2. Unterordnung Zygoptera. Flügel auch in horizontaler Richtung beweglich, in der Ruhe nach oben zusammengeklappt, nach hinten gelegt, stets mit der Oberseite aneinanderliegend (niemals in horizontaler oder dachförmiger Richtung und Stellung über das Abdomen zurückgelegt). Larve meist mit drei analen Tracheenkiemen, selten mit seitlichen oder rektalen daneben.

Calopteryx virgo L. Wasserjungfer; metallisch blau oder grün. Agrion puella L.

6. Ordnungsgruppe Neuropteroidea. Mundteile beißend, Prothorax wohl entwickelt, vier gleichartige, häutige und meist auch gleichgroße Flügel. Die räuberisch lebenden Larven campodeoid, teils mit Saugzangen versehen (Mandibeln und Maxillen jederseits zu einer Saugröhre verbunden). Holometabolie, freie Puppe, teils beweglich.

16. Ordnung Neuroptera. Mit der Charakteristik der Ordnungsgruppe.

1. Unterordnung Hemerobiaria (Planipennia). Kopf hypognath, Flügel ziemlich groß, dicht netzartig geadert. — Larven mit Saugzangen, Puppe in Kokon.

Myreleon formicarius L. Ameisenlöwe (Fig. 44); die kurze breite Larve lauert in selbstgegrabenem Trichter auf die hereinfallenden Insekten. Chrysopa perla L. Florfliege, Larve lebt von Blattläusen. Hemerobius micans Oliv., Blattlauslöwe. Mantispa styriaca Poda; Larve lebt von Spinneneiern. Ascalaphus macaronius Scop. Schmetterlingshafte.

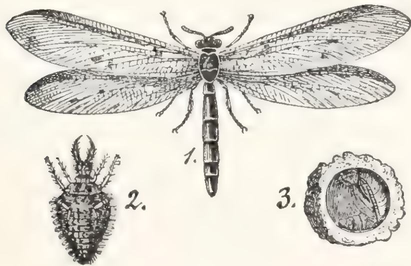


Fig. 44. Myrmeleo formicarius. 1 Imago, 2 Larve, 3 Puppe in ihrer Wiege. Aus Hertwig.

2. Unterordnung Raphidiaria. Kopf prognath; Prothorax stark verlängert. Flügel meist gleich groß. Larve landbewohnend.

Raphidia ophiopsis Schum. Kamelhalsfliege, Larve lebt räuberisch in Rindenritzen usw; durch Vertilgen von Nonneneiern usw. nützlich.

3. Unterordnung Sialiaria (Megaloptera). Kopf prognath; Prothorax breiter als lang, Hinterflügel kleiner als die Vorderflügel. — Larve wasserbewohnend, oft mit gegliederten Tracheenkiemen am Abdomen. — Sialis lutaria L., Wasserflorfliege.

7. Ordnungsgruppe Lepidopteroidea. Kopf hypognath, oft mit stark rückgebildeten Mundteilen (beißend oder saugend), Prothorax klein, frei oder mit dem Mesothorax verwachsen; Meso- und Metathorax stets verwachsen; Metathorax kleiner als Mesothorax oder beide gleich groß. Flügel meist wohlausgebildet (selten fehlend), gleichartig häutig, unbeschuppt oder beschuppt. Larven raupenähnlich, mit beißenden Mundgliedmaßen. Holometabolie mit freier oder bedeckter Puppe.

17. Ordnung Panorpata. Kopf schnabelförmig verlängert, Mundteile beissend, Fühler fadenförmig. Prothorax frei, Meso- und Metathorax gleich groß mit gleichgebauten, nicht faltbaren schmalen Flügeln; Darm ohne Saugmagen. — Larve meist mit Bauchfüßen, Puppe frei.

Panorpa communis L. Schnabel- oder Skorpionsfliege (Fig. 45); beim ♂ die letzten Abdominalsegmente zu einem dorsal umgeschlagenen Schwanz mit Zange umgebildet. Boreus hiemalis L. Flügel verkümmert.



Fig. 45. Panorpa communis. Aus Claus-Grobben.

18. Ordnung Trichoptera. Kopf ohne Schnabel, Mundteile rückgebildet zu einem aus Maxille und Unterlippe gebildeten, sehr kurzen Saugrüssel. Mesothorax größer als der Metathorax; Hinterflügel größer als die Vorderflügel, fächerförmig, faltbar. Larve meist wasserbewohnend, in selbstgefertigten Röhren, mit beißenden Mundwerkzeugen, fadenförmigen Tracheenkiemen, und analen Bauchfüßen. Freie Puppe im Larvengehäuse; vor der Verwandlung freischwimmend. — Phryganea grandis L. Köcherfliege.

19. Ordnung Lepidoptera. Mundteile zum großen Teil rückgebildet; nur die Maxillarladen gewöhnlich stark verlängert zu einem Saugrüssel. Alle drei Brustringe miteinander verwachsen, Mesothorax größer als der Metathorax. Flügel beschuppt, nicht faltbar. Larven echte Raupen mit 2

bis 4 Bauchfußpaaren. Meist bedeckte Puppe.

1. Unterordnung Jugatae. Vorder- und Hinterflügel mit fast übereinstimmendem Geäder, nur durch einen Haftlappen des Vorderflügels miteinander vereint.

Familie Eriocephaliden. Eriocephalus calthella L. — Familie Micropterygidae. — Familie Hepialidae. Hepialus humuli L. Hopfenspinner, schädlich.

2. Unterordnung Frenatae. Hinterflügel mit reduziertem Geäder, die beiden Flügel durch Haftborsten (Frenulum) miteinander verbunden.

Bauchbeine der Raupen mit kreisförmigem Borstenkranz: Familie Tineidae, Motten. Tinea pellionella L. Kleidermotte. — Familie Tortricidae, Wickler. Tortrix viridana L. Eichenwickler. Carpocapsa pomonella L. Apfelwickler, arger Schädling des Obstbaues. — Familie Pyralidae, Zünsler. Galleria mellonella L. Wachsmotte, in Bienenstöcken. — Familie Sesiidae, Glasflügler. Flügel zum Teil unbeschuppt, glashell. Sesia (Trochilium) apiformis L. Hornissenschwärmer. Larve im Holz lebend und dadurch schädlich. — Cossidae. Cossus ligniperda Fabr. Weidenbohrer. Zeuzera Aesculi L. Blausieb; beide durch die Holzzerstörungen der Larven schädlich.

Bauchbeine der Raupen mit halbkreisförmigen Borstenkränzen: Familie Zygaenidae, Widderchen. — Familie Arctiidae, Baeren. Arctia caja L. großer Baer. — Familie Geometridae, Spanner. Raupen nur mit zwei Bauchfußpaaren, bewegen sich spannend. Cheimatobia brumata L. Frostspanner mit verkümmerten Flügeln, dem Obstbau schädlich; Bupalus piniarius Kiefernspanner, schlimmer Forstschädling. — Familie Noctuidae, Eulen. Panolis piniperda Esp. Kieferneule, forstschädlich. Agrotis segetum L. Saateule, landwirtschaftlich schädlich. Catocala nupta L. rotes Ordensband. — Familie Bombycidae, Spinner. Bombyx mori L., Seidenspinner. Saturnia pyri Bkh., großes Nachtpfauenauge. Dendrolimus pini L., Kiefernspinner, ärgster Kiefernschädling. Limantria dispar L., Schwammspinner. Psilura monacha L., Nonne, schlimmster Fichtenschädling. Cnethocampa processionea L., Prozessionsspinner, Larven in großen Prozessionen zum Futterplatz ziehend. — Familie Sphingidae. Schwärmer. Spinx ligustri L., Ligusterschwärmer. Acherontia atropos L., Totenkopf. — Familie Rhopalocera. Papilio machaon L., Schwalbenschwanz. Parnassius Apollo L., Pieris brassicae L., Kohlweißling. Lycaena icarus Rott., Bläuling. Vanessa polychlorus L., großer Fuchs.

8. Ordnungsreihe: Dipteroidea. Mundteile saugend oder stechend; nur die Vorderflügel wohlausgebildet häutig, die Hinterflügel zu kleinen Schwingkölbchen rückgebildet (selten fehlen die Flügel ganz), oft mehrere Receptacula seminis vorhanden. Larven stets apod, entweder mit deutlicher Kopfkapsel (eucephal) oder ohne solche. Holometabolie, mit freier (oder Tönchenpuppe) oder bedeckter Puppe.

20. Ordnung Diptera. Die drei Brustringe miteinander verwachsen, meist mit gut ausgebildeten Vorderflügeln und zu Halteren ausgebildete Hinterflügel, selten Flügel rückgebildet. Kopf meist mit deutlichen Fazettenaugen; Fühler entweder klein, dreigliedrig mit Endborste, oder lang schnurförmig, aus zahlreichen Gliedern zusammengesetzt.

1. Unterordnung Orthorhapha. Puppe entweder Mumienpuppe oder freie Puppe in der letzten Larvenhaut (Tönnchenpuppe); springt beim Ausschlüpfen der Imago in T-förmiger Naht auf der Rückenseite auf.

1. Familienreihe Nematocera. Fühler meist lang vielgliederig; Schwinger frei, d. h. nicht von einem Schüppchen bedeckt. Mumienpuppe. Hierher Familie Mycetophilidae, Pilzmücken. Sciara militaris Now. Heerwurm. — Familie Bibionidae. Bibio hortulanus L. Gartenhaarmücke. — Familie Chironomidae. Chironomus plumosus L. Zuck- oder Federmücke. — Familie Culicidae, Stechmücken. Culex pipiens L., Anopheles maculipennis Hffsg. Malariamücke. — Familie Simuliidae, Kriebelmücken. Simulia kolumbacschensis Fabr., Kolumbaczermücke. Familie Cecidomyidae, Gallmücken (Fig. 46). Larven in Pflanzen, Gallenerzeugend. Mayetola destructor Say, Hessenfliege, dem Getreidebau ungeheuer schädlich. Cecidomyia fagi Htg., harte zugespitzte Gallen auf den Buchenblättern erzeugend. Familie Tipulidae, Schnaken, die größten Mücken. Larven in der Erde durch Wurzelfraß schädlich. Tipula oleracea L. Kohlschnake.

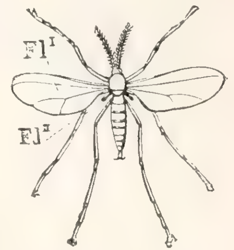


Fig. 46. Cecidomyia. Weibchen. Nach Nitsche. Aus Hertwig.

2. Familienreihe Brachycera. Fühler meist kurz, kürzer als der Kopf, dreigliederig, drittes Glied gewöhnlich am größten, mit einer Endborste oder Endgriffel; Schwinger meist von einem Schüppchen bedeckt. — Hierher Familie Stratiomyidae, Waffenfliegen. — Familie Tabanidae, Bremsen. Blutsauger, Tabanus bovinus L. Rinderbremse. — Familie Asilidae, Raubfliegen. Große Fazettenaugen, sehr beweglicher Kopf, fangen andere Insekte im Flug. — Familie Bombylidae, Hummelfliegen. Hummelmimicry. Larven parasitisch in anderen Insektenlarven. Anthrax morio Fabr. Trauerschweber, lebt hyperparasitisch in Ichneumoniden- und Tachinenpuppen. — Familie Empidae, Tanzfliegen.

2. Unterordnung Cyclorhapha. Stets Tönchenpuppe, Tonnenhaut stets in bogenförmiger Naht gesprengt.

Hierher Familie Syrphidae, Schwebe-

fliegen, Larven zuweilen nützlich durch Verzehren von Blattläusen. Syrphus. Volucella, Eristalis tenax L. Rattenschwanzlarve. — Familie Tachinidae. Larven parasitisch in Raupen usw., sehr nützlich. Parasetigena segregata, Nonnentachine. — Familie Muscidae, echte Fliegen. Musca domestica L. Stubenfliege. Glossina morsitans Westw. Tse-Tsefliege. — Familie Oestridae, Biesfliegen, Larven entoparasitisch in Warmblütern. Gastrophilus equi Fabr. im Pferdemagen. — Familie Trypetiden, Bohrfliegen. Obstschädlinge. Trypeta cerasi L. Kirschfliege. — Familie Pupiparae, Lausfliegen. Schmarotzer auf der Haut von Säugern und Vögeln. Larven unmittelbar vor der Verpuppung geboren. Hippobosca equina L., Melophagus ovinus L. Schafzecke (Fig. 47), Lipoptena cervi L. auf Hirschen, Braula coeca Nitsch, Bienenlaus.

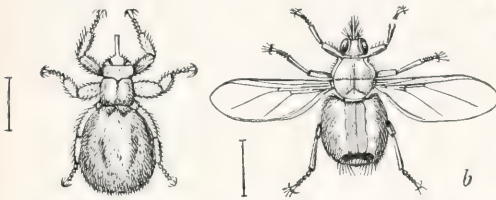


Fig. 47. a Melophagus ovinus, b Hippobosca equina. Aus Claus-Grobben.

21. Ordnung Suctoria (Siphonaptera) Die drei Brustringe deutlich voneinander gesondert, ohne Flügel. Körper komprimiert. Kopf mit Punktaugen. Fühler mit einer aus einer größeren Anzahl (9 bis 11) dicht zusammengedrängter, erweiterter Glieder gebildeten Geißel. Hinterbeine zu Springbeinen ausgebildet. Die beinlose Larve mit gesondertem Kopf und beißenden Mundgliedmaßen. Imago schmarotzend auf Warmblütern.

Familie Pulicidae, Flöhe. Pulex irritans L. Menschenfloh. Sarcopsylla penetrans L. Sandfloh, Weibchen bohren sich zur Eiablage in die Haut ein, und verursachen dadurch bösartige Geschwüre.

9. **Ordnungsreihe Hemipteroidea.** Mundteile stechend und saugend. Mandibeln und Maxillen zu vier Stechborsten umgebildet, die in einem Schnabel (aus Unterlippe und Oberlippe hervorgegangen) vor- und zurückgeschoben werden können. Prothorax groß, gewöhnlich frei; Flügel zuweilen ganz fehlend, zuweilen nur im weiblichen Geschlecht; meist vier (selten zwei) Flügel vorhanden, entweder gleichartig, oder die Vorderflügel als Halbdecken. Entwickelung meist Epimorphose oder Hemimetabolie.

22. Ordnung Rhynchota. Mit der Charakteristik der Ordnungsreihe.

1. Unterordnung Hemiptera. Vorderflügel als Halbdecken ausgebildet, Hinterflügel häutig, faltbar, häufig mit Analfächer. Rüssel frei abstehend.

1. Familienreihe Geocores (Gymnocerata). Fühler groß, länger als der Kopf, 4 bis 5 gliedrig, vorgestreckt. Schnabel meist lang. Landbewohner meist phytophag, seltener carnivor. — Hierher Familie Pentatomidae, Schildwanzen. Pentatoma rufipes L., gemeine Baumwanze. — Familie Lygaeidae, Langwanzen. Pyrrhocorus apterus L. Feuerwanze. — Familie Capsidae, Blindwanzen. — Familie Acanthiidae. Cimex lectularia L. Bettwanze, flügellos. — Familie Reduviidae, Schreitwanzen. Reduvius personatus L. Kotwanze. — Familie Hydrometridae, Wasserläufer. Hydrometra stagnorum L. auf der Oberfläche des Wassers herumlaufend, räuberisch.

2. Familinreihe Hydrocores (Cryptocerata). Fühler klein, kürzer als der Kopf, drei- bis viergliedrig, versteckt; Schnabel kurz; Beine bewimpert (Schwimmbeine). Wasserbewohner, carnivor. — Hierher Familie Nepidae, Wasserskorpion. Nepa cinerea L. — Familie Notonectidae, Rückenschwimmer. Notonecta glauca L.

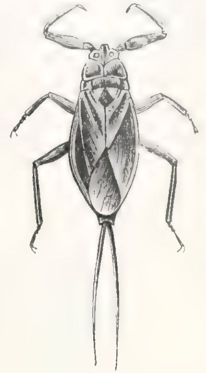


Fig. 48. Nepa cinerea L. Aus Claus-Grobben.

2. Unterordnung Homoptera. Flügel meist gleichartig, höchstens die Vorderflügel etwas derber; Hinterflügel nicht faltbar. Rüssel der Kehle anliegend.

1. Familienreihe Cicadaria. Fühler kurz, borstenförmig. Vier in der Ruhe dachförmig aufliegende Flügel, Vorderflügel meist etwas dicker. Hinterbeine gelegentlich als Springbeine. — Hierher Familie Cicadidae, Singcicaden. Mit Trommelorgan am Abdomen. Cicada plebeja Scop. (Fig. 49). — Familie Fulgoridae.



Fig. 49. Cicada orni. Aus Hertwig.

Fulgora laternaria L. Laternenträger. — Familie Cercopidae. Aphrophora spumaria Schaumcicade. — Familie Jassidae. Jassus atomarius Fabr.

2. Familienreihe Psylloidea Blattflöhe. Fühler kurz, Vorderflügel lederartig, Hinterbeine stets Springbeine. — Familie Psyllidae.

3. Familienreihe Aleurodea. 4 gleichartige, häutige, sehr sparsam geaderte und weißbestäubte Flügel in beiden Geschlechtern. Fühler sechsgliedrig. — Familie Aleurodidae.

4. Familienreihe Aphididea. Meistens vier

gleichartige, geaderte, häutige Flügel, zuweilen dem Weibchen oder beiden Geschlechtern fehlend; Rüssel in beiden Geschlechtern wohlentwickelt. Zuweilen Heterogonie mit parthenogenetischen, flügellosen Weibchen, oft verbunden mit Wirtswechsel. — Familie Aphididae, echte Blattläuse. Aphis, Lachnus, Schizoneura. — Familie Phylloxeridae, Afterblattläuse. Chermes, mit kompliziertem Entwicklungszyklus. Phylloxera vastatrix, Reblaus.

5. Familienreihe Coccidea. Flügel den Weibchen fehlend; Männchen meist nur mit Vorderflügel; Rüssel beim erwachsenen Männchen verkümmert. Entwickelung des ♂ mit Ruhestadien. — Familie Coccidae, Schildläuse. Manche liefern verwertbare Produkte wie Coccus cacti L. die Cocchenille (Fig. 50), Tachardia lacca Kerr. Schellack. Andere sind sehr schädlich wie Aspidiotus perniciosus, die San José Schildlaus in Amerika.

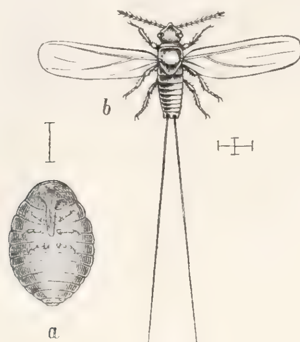


Fig. 50. Coccus cacti. a Weibchen, b Männchen. Aus Claus-Grobben.

VI. Geographische Verbreitung.

Die Insekten gehören zu den weitestverbreiteten Tieren. Fast überall, wohin der Mensch gedrungen, findet sich auch Insektenleben, wenngleich nicht zu verkennen ist, daß vom Aequator nach den Polen und von dem Meeresspiegel nach den Berggipfeln zu eine Abnahme der Arten und Individuen, welche mit dem sich verminderten Pflanzenwuchs Hand in Hand geht, zu verzeichnen ist. Moskitos wurden noch in 83° n. Br. und Schmetterlinge in 72 n. Br. angetroffen, ebenso hat man in 16000 Fuß Höhe und mehr noch Insekten festgestellt. Allerdings ist das Vorkommen der Insekten fast ausschließlich auf das feste Land und die Binnengewässer beschränkt, während das Meer beinahe insektenfrei ist (nur ganz wenige Formen, Halobates, sind Meerbewohner). Die weiteste Verbreitung unter den Insekten haben die Dipteren, Collembolen, sowie die Coleopteren, doch auch die Schmetterlinge. Hymenopteren und andere Gruppen bleiben nicht weit dahinter zurück! Manche Insektenarten sind kosmopolitisch wie Vanessa cardui, Dermestes lardarius, Attagenus pellio, Necrobia, gewisse Ameisen usw., manche sind über den ganzen Tropengürtel verbreitet, andere wenigstens über ein ganzes Faunengebiet, wieder andere dagegen nur auf einen ganz kleinen Bezirk beschränkt, wie z. B. der schöne Carabus olympiae nur im Valle Sessera (Piemont) vorzukommen scheint.

Daß den Insekten im allgemeinen eine große Verbreitung zukommt, hängt mit den zahlreichen Verbreitungsmöglichkeiten dieser Tiere zusammen. Viele sind ausgezeichnete Flieger, die Hunderte von Kilometern im Fluge zurücklegen können. Der Oleanderschwärmer, der südlich der Alpen beheimatet ist, ist schon in Finnland (Entfernung über 1000 km) gefunden worden. Die Wanderheuschrecke, Schistocerca peregrina wurde 500 Meilen östlich von Südamerika im Fluge auf der See angetroffen. Vielfach kommt auch noch der Wind als unterstützendes Moment hinzu. Des öfteren wurden riesige Schwäre von Nonnenfaltern durch heftige Stürme weit hinaus in die Ostsee verschlagen. Ferner wurde beobachtet, daß die Hessenfliege in Amerika nach der Richtung sich verbreitet, nach welcher die vorherrschenden Winde während der Flugzeit der zarten leichten Tiere wehen. Des weiteren geschieht die Verbreitung durch Wasser, sowohl Meeresströmungen als Flüsse, wobei den Insekten ihre große Lebenszähigkeit zustatten kommt. Auch durch Vögel und andere Tiere werden fortwährend Insekten verschleppt und endlich trägt auch der Mensch viel zur Verbreitung der Insekten bei, durch den Verkehr mit Schiffen, Austausch der Waren usw. So erklärt sich der Kosmopolitismus vieler Haus- und Magazininsekten, Ameisen usw. Fortwährend reisen eine Anzahl Ameisen auf Schiffen und infizieren andere Länder und besonders Inseln, deren Lokalfauna sie oft derart zerstören, daß manche insulare Ursprungsfauna bereits nicht mehr existiert. Am zahlreichsten geschieht die Verschleppung durch Pflanzen, wie die Geschichte der großen Insektenschäden in den Vereinigten Staaten so drastisch zeigt. Die San José, die Wollschildlaus, wahrscheinlich auch der Baumwollkapselkäfer und andere Schädlinge mehr, die dem Lande Unsummen Verlust bringen, wurden mit importierten Pflanzen eingeschleppt. Die verschleppten Insekten finden in der neuen Heimat natürlich nur dann ihr Fortkommen, wenn die klimatischen Verhältnisse ihnen zusagen und die geeignete Nahrung vorhanden ist, wobei allerdings die verschiedenen Insekten sich recht verschieden verhalten, in dem die einen sich weit besser an abweichende klimatische Verhältnisse und Nahrung anpassen können als die anderen.

Eine große Uebereinstimmung zeigt die Insektenfauna des nearktischen und paläarktischen Faunengebietes, indem ihnen eine Anzahl gleicher Arten und noch mehr gleicher Genera zukommen. Recht verschieden sind dagegen die nearktische und neotropische Region, welche relativ nur wenige gemeinsame Formen besitzen. Die neotropische Region hat die reichste Schmetterlingsfauna der Welt, mit einer Reihe auf sie beschränkte Formen (z. B. Morpho, Heliconius). Die Papilioniden erreichen in ihr eine hohe Ausbildung. Unter den Coleopteren fällt der Reichtum und die hohe Entwickelung der Dynastiden auf. Von den Ameisen sind die Ecitonen und die Blattschneider (Attiinen) als charakteristisch zu nennen.

Die ätiopische Region weist eine hohe Entwickelung der Cetoniden auf, ferner sind die Brachyceriden und unter den Schmetterlingen die Acraeiden charakteristisch, von den Ameisen die Dorylinen.

Die indomalayische und australische Fauna endlich ist durch die Gattung Ornithoptera ausgezeichnet, ferner durch einen großen Reichtum an Buprestiden und Polyrhachis-Arten (Ameisen).

Literatur. **Ed. André,** *Species des Hyménoptères d'Europe et d'Algerie. Paris 1879 bis 1901.* — **P. Bachmetiew,** *Experimentell-entomologische Studien. Leipzig 1901 und Sofia 1907.* — **A. Berlese,** *Gli Insetti. Mailand 1909.* — **C. Börner,** *Die Gliederung der Laufbeine der Ateloceraten. Sitzungsber. Ges. Nat. Freunde. Berlin 1902.* — **Fr. Brauer,** *Systematisch-zoologische Studien. Sitzungsber. Akad. Wien 1885.* — **Derselbe,** *Die Zweiflügler des Kaiserl. Museums Wien. I. bis III. Denkschr. Kaiserl. Akademie. Wien 1880 bis 1883.* — **Derselbe,** *Die Neuropteren Europas. Wien 1876.* — **Brunner von Wattenwyl,** *Prodromus der europäischen Orthopteren. Leipzig 1882.* — **H. Burmeister,** *Handbuch der Entomologie. Halle 1832.* — **Comstock und Needham,** *The wings of insects. Amer. Naturalist, 1898 und 1899.* — **P. Deegener,** *Die Metamorphose der Insekten. Leipzig 1909.* — **L. Dufour,** *Recherches anatomiques etc. Annal. Sc. Nat., 1824 bis 1858.* — **W. F. Erichson,** *Naturgeschichte der Insekten Deutschlands. Coleoptera. Berlin 1848 bis 1894.* — **C. de Dalla Torre,** *Catalogus Hymenopterorum, 10 Bde. Lipsiae 1892 bis 1902.* — **K. Escherich,** *Die Ameise. Braunschweig 1906.* — **Derselbe,** *Die Termiten oder weißen Ameisen. Leipzig 1911.* — **Derselbe,** *Die angewandte Entomologie in den Vereinigten Staaten. Berlin 1913.* — **Derselbe,** *Die Forstinsekten Mitteleuropas (Neuauflage von Judeich-Nitsches Lehrbuch der mitteleuropäischen Forstinsekten). Berlin 1913.* — **J. H. Fabre,** *Souvenirs entomologiques. Paris.* — **F. X. Fieber,** *Die europäischen Hemipteren. Wien 1860.* — **J. W. Folsom,** *Entomology. Philadelphia 1909.* — **A. Forel,** *Les Fourmis de la Suisse. Zürich 1874.* — **Derselbe,** *Das Sinnesleben der Insekten. München 1910.* — **H. Friese,** *Die Bienen Europas. Berlin 1895 bis 1901.* — **W. W. Frogatt,** *Australien Insects. Sydney.* — **L. Ganglbauer,** *Die Käfer Mitteleuropas. Wien 1892 bis 1899.* — **V. Graber,** *Die Insekten. München 1877 bis 1879.* — **B. Grassi,** *Progenitori dei Miriapodi e degli insetti. Atti Acad. Lincei. Roma.* — **A. Handlirsch,** *Die fossilen Insekten und die Phylogenie der rezenten Formen. Handbuch. Leipzig 1906 bis 1908.* — **R. Hesse,** *Untersuchungen über die Organe der Lichtempfindung. VII. Von den Arthropodenaugen. Z. f. wiss. Zool.,* LXX, *1901.* — **K. Heider,** *Die Embryonalentwickelung von Hydrophilus piceus. Jena 1889.* — **R. Heymons,** *Die Segmentierung des Insektenkörpers. Akad. Berlin 1895.* — **Derselbe,** *Die Embryonalentwickelung der Dermapteren und Orthopteren. Jena 1895.* — **Derselbe,** *Entwickelungsgeschichte der Scolopender. Zoologica 33. Stuttgart 1901.* — **Derselbe,** *Die verschiedenen Formen der Insektenmetamorphose. Ergebn. u. Fortschr. der Zoologie,* I, *1909.* — **N. Holmgren,** *Termitenstudien,* I *bis* V. — **W. Kahle,** *Die Pädogenese der Cecidomyiden. Zoologica,* 55. *1908.* — **K. Kertész,** *Katalog der paläarktischen Dipteren. Budapest 1903 bis 1907.* — **Kirkaldy,** *Catalogue of the Hemiptera (Heteroptera). Berlin 1909 (et sequ.).* — **H. J. Kolbe,** *Einführung in die Kenntnis der Insekten. Berlin 1893.* — **Korschelt und Heider,** *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte. Allgem. Teil, 2. Aufl., 4. Lief. Jena 1910.* — **John Lubbok,** *Monograph of the Collembola and Thysanura. London 1873.* — **P. Marchal,** *Récherches sur la biologie et le developement des Hymenoptères parasites. Arch. Zool. Experiment (4),* II, *1904.* — **H. Maxwell-Lefroy,** *Indian Insect Life. London 1909.* — **L. C. Miall,** *The natural history of aquatic Insects. London 1895.* — **O. Nüsslin,** *Leitfaden der Forstinsektenkunde, 2. Aufl. Berlin 1912.* — **B. Oshanin,** *Katalog der paläarktischen Hemipteren. Berlin 1912.* — **A. S. Packard,** *A Textbook of Entomology. New York 1898.* — **H. Prell,** *Das Chitinskelett von Eosentomon. Zoologica, 1913.* — **J. T. H. Ratzeburg,** *Die Forstinsekten. Berlin 1839 bis 1844.* — **Derselbe,** *Die Ichneumoniden der Forstinsekten. Berlin 1844 bis 1852.* — **Rösel von Rosenhof,** *Insektenbelustigungen. Nürnberg 1746 bis 1761.* — **Ew. H. Rübsaamen,** *Die Coocecidien. Stuttgart 1911 u. folg.* — **Schenkling-Junk,** *Coleopterorum Catalogues. Berlin 1910 et sequ.* — **R. Schiener,** *Fauna austriaca (Fliegen). Wien 1860.* — **J. G. Schiödte,** *De Metamorphosi Eleutheratorum. Naturh. Tidsc., 1862 bis 1883.* — **Chr. Schröder,** *Handbuch der Entomologie. Jena 1913.* — **J. Schwabe,** *Beiträge zur Morphologie und Histologie der tympanalen Sinnesorgane der Orthopteren. Zoologica. Stuttgart 1906.* — **Seitz,** *Die Großschmetterlinge der Erde. Stuttgart 1906 u. folg.* — **G. v. Seydlitz,** *Fauna baltica. Die Käfer. Königsberg 1891.* — **D. Sharp,** *Insects. The Cambrigde Natural history. Bd.* VI *und* VII. *London 1895 und 1899.* — **R. E. Snodgras,** *The Thorax of insects and the articulation of the wings. Proc. U. S. Nat. Mus.,* XXXVI, *1909.* — **Staudinger und Rebel,** *Katalog der Lepidopteren des paläarktischen Faunengebietes. Berlin 1901.* — **K. W. Verhoeff,** *Zur Kenntnis der vergleichenden Morphologie der weiblichen*

Coleopteren. Deutsche Entomolog. Zeitschr., 1894. — **Fr. Voss,** *Ueber den Thorax von Gryllus domesticus. Zeitschr. f. wiss. Zoologie,* **LXXVII,** C. CI. — **E. Wasmann,** *Die psychischen Fähigkeiten der Ameisen. Stuttgart 1909.* — **W. M. Wheeler,** *Ants. New York 1910.* — **C. W. Woodworth,** *The Wing veins of Insects. Unif. Calif. Public. Entomol, Vol.* **I**, *Nr. 1, 1906.* — **P. Wytsman,** *Genera Insectorum. Brüssel.*

Außerdem noch eine sehr große Zahl kleinerer und größerer morphologischer, embryologischer, biologischer Arbeiten und systematischer Spezialwerke. Eine ziemlich vollständige Bibliographie über die anatomischen und embryologischen Arbeiten findet sich in **Berlese** *und in dem im Erscheinen begriffenen Handbuch von* **Schröder**; *in diesem wird auch die systematische und biologische Literatur Berücksichtigung finden. In systematischer Beziehung geben die ebenfalls noch im Erscheinen begriffenen Genera Insectorum von* **Wytsman** *den vollständigsten Ueberblick.*

K. Escherich.

Insekten.

Paläontologie.

1. Allgemeines. 2. Die paläozoische Insektenfauna. 3. Die mesozoische Insektenfauna. 4. Die kainozoische Insektenfauna.

1. Allgemeines. Trotzdem bereits weit über 10000 Insektenarten in fossilem Zustande gefunden wurden, bleibt auf diesem Gebiete noch sehr viel zu tun übrig, denn die meisten Formen sind noch ungenügend bearbeitet und viele Fundorte zu wenig ausgebeutet.

Man findet fossile Insekten in verschiedenen Ablagerungen fluviatilen, lakustren, marin-littoralen oder selbst äolischen Ursprunges; sie fehlen vom Oberkarbon bis hinauf zum Diluvium fast in keiner Stufe und sind oft in solchen Mengen vorhanden, daß man sie geradezu als Leitfossilien betrachten kann.

Die wichtigsten Fundorte verteilen sich in folgender Weise:

Unteres und mittleres Oberkarbon: Deutschland (Saarbecken, Pfalz, Königreich Sachsen, Oberschlesien, Westfalen), Böhmen (Nürschan, Kladno usw.), Belgien, England, Frankreich (Commentry), Canada, Vereinigte Staaten (Mazon Creek usw.).

Oberes Oberkarbon: Deutschland (Provinz Sachsen: Wettin usw., Rheinlande), England, Nordamerika.

Perm: Deutschland, Rußland, Böhmen, Nordamerika, Brasilien, Indien, Australien.

Trias: Deutschland, Schweden, Schweiz, Lichtenstein, Lothringen, England, Nordamerika, Queensland und Tonking — überall sehr wenig.

Lias: Deutschland (Mecklenburg, Braunschweig), Schweiz (Schambelen), England, Oberösterreich, Indien.

Dogger: England (Stonesfield usw.), Sibirien.

Malm: England (Purbeck usw.), Spanien, Bayern (Solnhofen usw.) ? Kap.

Kreide: Sachsen, Böhmen, England, Belgien, Nordamerika, Grönland, Libanon, Australien — überall sehr wenig.

Alttertiär: Deutschland (Baltischer Bernstein, Rott im Siebengebirge, Bonn, Brunstadt im Els., Sieblos in Bayern usw.), Oesterreich, (Böhmen usw.), Dänemark, Italien, Schweiz, England, Frankreich (Aix usw.), Nordamerika (White River, Green River, Brit. Columbia usw.), Grinell Land, Grönland.

Jungtertiär: Deutschland (Oeningen in Baden usw.), Oesterreich (Radoboj in Kroatien, Kutschlin in Böhmen usw.), England, Frankreich, Italien (Gabbro usw., Sizilianischer Bernstein), Griechenland, Island, Spitzbergen, Nordamerika (Florissant in Col. usw.). Auch aus Sachalin, Sibirien, Zentral-Indien und Australien sind tertiäre Insekten bekannt.

Quartär: Glaziale, interglaziale und postglaziale Torfe, Schieferkohlen oder Tone aus Deutschland, Frankreich, Schweiz, Belgien, Holland, England, Italien, Madeira, Oesterreich und Nordamerika; Ozokeritton von Boryslaw in Galizien; Kopale von Afrika, Brasilien und Indien.

In Bezug auf den Erhaltungszustand der fossilen Insekten läßt sich keine bestimmte Regel aufstellen, denn er ist immer von der Beschaffenheit und Entstehung der betreffenden Gesteine abhängig. Am besten sind die Fossilien in möglichst feinkörnigen klastischen Gesteinen (Tonschiefern, Eisensteingeoden u. dergl.) erhalten, allerdings nur in Form meist mit einer dünnen Kohlenschicht bedeckter Abdrücke, welche oft erstaunlich viele Details wie Haare, Schuppen und selbst Zeichnungen erkennen lassen. Die „Bernsteininsekten“ stellen ein vollkommenes Negativ des Tieres vor, einen Hohlraum, der nur von einer zarten Kohlenschichte ausgekleidet ist; die Kopalinsekten dagegen sind, so wie jene des Ozokorittones oder der jüngeren Torfe noch in ihrer ursprünglichen Substanz erhalten.

Ganze Insekten finden sich hauptsächlich dort, wo sie durch irgendwelche Ereignisse (Überschwemmungen, Aschenregen, Harzfluß usw.) überrascht und plötzlich eingebettet, wurden, z. B. Bernstein, Solnhofen, Oeningen, Florissant, Kopal usw. Wo es sich um „angeschwemmte“ Objekte handelt, finden sich dagegen meist nur einzelne

Körperteile, Flügel, Beine u. dgl., so z. B. in Mecklenburg, im englischen Lias usw. Auch Larven, Eier, Fraßspuren an Pflanzen, Fußspuren, Gallen, Nester u. dergl. sind erhalten geblieben.

2. **Die paläozoische Insektenfauna.** Unter den zahlreichen Insektenformen dieser Periode fand sich nicht eine einzige, welche ontogenetischem Wege ermittelten Urschema von Comsock und Needham. Bei vielen Formen waren noch auf dem 1. Brustringe kleine rudimentäre Flügel vorhanden und auch die Abdominalsegmente zeigen manchmal noch ähnliche Seitenlappen. Cerci und Fazettaugen sind gut entwickelt. Bei Larven stehen die Flügelscheiden horizontal ab. Es

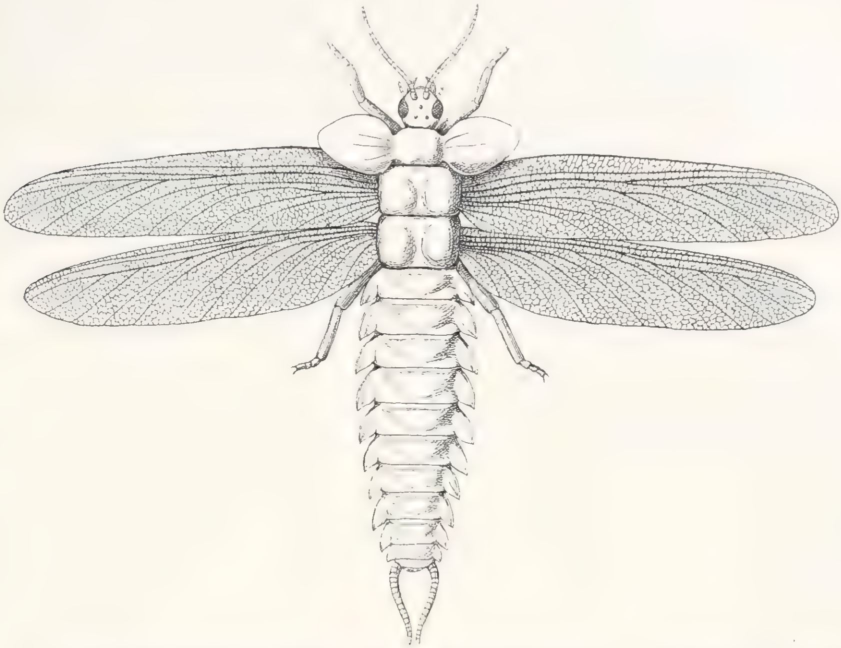


Fig. 1. Stenodictya lobata Brongn (Palaeodictyoptera). Oberkarbon von Commentry. $^3/_4$. Rekonstruiert nach Handlirsch.

in eine noch heute lebende Familie eingereiht werden könnte. Die Fauna erscheint uns daher fremdartig und macht durch die bedeutenden Dimensionen der meisten Formen einen äußerst üppigen Eindruck. Es sind noch gar keine „kleinen" Insekten, dafür aber Riesenformen bis zu 70 cm Spannweite gefunden worden. Alle gehören in die Kategorie der Heterometabolen (Insekten mit unvollkommener Verwandlung). Die ältesten Typen gehören zu einer nicht über das Paläozoikum hinausreichenden, sehr ursprünglich organisierten Gruppe Paläodictyoptera, auf welche sich alle geflügelten Insekten zurückführen lassen: Die Segmentierung des Körpers war noch sehr homonom, die Thoraxsegmente trugen 3 gleichartig Beinpaare, der Kopf orthopteroide freie Mundteile und einfache vielgliedrige Antennen. Die beiden Flügelpaare waren gleichartig, nur dorsoventral beweglich und konnten weder über das Abdomen zurückgelegt noch gefaltet werden. Ihr Geäder entspricht fast genau dem auf lassen sich bereits zahlreiche Familien unterscheiden.

Neben diesen auf tiefster Stufe stehenden finden sich aber bald auch etwas höher spezialisierte Typen, welche teils als ohne Nachkommen erloschene Seitenzweige der Paläodictyopteren (Mixotermitoidea, Reculoidea, Sypharopteroidea), teils aber wohl als Uebergangsglieder zu den noch heute lebenden Gruppen zu betrachten sind. Verfasser unterscheidet von solchen „Uebergangsordnungen":

Protorthoptera, welche sowohl im Bau des Körpers als der Flügel und Beine gewisse Anklänge an die Locustidenreihe der Orthopteren erkennen lassen, dabei, aber in manchen Punkten noch ursprüngliche Charaktere beibehalten haben. Stridulationsorgane waren noch nicht vorhanden, dagegen bei einigen Formen schon gut entwickelte Sprungbeine; die Flügel in der Ruhe zurückgelegt, die hinteren mit vergrößertem gefalteten Analfelde.

Protoblattoidea. Oft schwer von ge-

wissen Protorthopteren zu unterscheiden, aber der Masse nach sich dem Körperbaue



Fig. 2. Oedischia Williamsoni Brongn. (Protorthoptera). Oberkarbon Commentry. $^3/_4$. Rekonstruiert nach Handlirsch.

der Blattoiden und Mantoiden nähernd. Die Flügel sind jedoch noch viel ursprünglicher als bei diesen modernen Ordnungen und erinnern manchmal lebhaft an das ursprüngliche Schema. Bei mehreren Formen sind die Vordergliedmaßen bereits vergrößert und offenbar primitive Raubbeine. Einzelne Formen zeigen noch vorragende Legescheiden (♀). Bemerkenswert ist auch das Vorkommen einer an Termiten und Coleopteren erinnernden Reduktion des Analfeldes der Vorderflügel. Hinterflügel mit Analfächer.

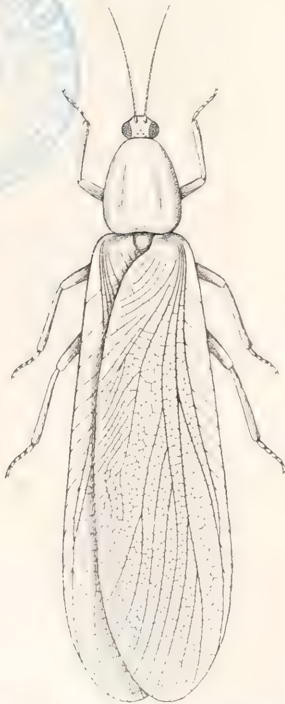


Fig. 3. Epideigma elegans Handl. (Protoblattoidea). Oberkarbon, Mazon Cr. × 2. Rekonstruiert nach Handlirsch.

Protephemeroidea. Noch sehr paläodictyopterenähnlich, mit horizontal ausgebreiteten homonomen Flügeln und langen Cercis. Das Auftreten von sog. „Schaltsektoren“ in dem Flügelgeäder leitet zu den Plectopteren (Ephemeroiden) hinüber.

Protodonata. Zeigen habituell schon recht große Aehnlichkeit mit echten Libellen (Odonaten), entbehren aber noch die für diese so charakteristischen Spezialisierungen des Flügelgeäders (Flügelmal, Kreuzung der Madialader mit dem Sektor radii, Dreieck usw.). Die Flügel waren horizontal ausgebreitet, fast gleich, nur die hinteren im Basalteile etwas verbreitert. Jedenfalls grimmige Räuber mit amphibiotischer Lebensweise. Meganeura Monyi Brongn. aus Commentry ist das größte bisher bekannte Insekt mit einer Spannweite von über 70 cm!

Megasecoptera. Charakteristisch durch die homonomen, noch horizontal ausgebreiteten, aber spezialisierten Flügel, deren Längs- und Queradern auf eine bestimmte Zahl reduziert sind. Cerci genähert und lang. Beine homonom. Diese Gruppe bildet höchstwahrscheinlich den Ausgangspunkt für die Reihe der mit Panorpaten verwandten Ordnungen.

Protohemiptera. Auffallend einerseits durch die noch sehr an Paläodictyopteren erinnernden fast homonomen Flügel, welche noch der für echte Hemipteroiden charakteristischen Bildungen entbehren, andererseits durch hochspezialisierte saugende Mundteile, welche sich von dem bekannten Hemipterenschnabel nur dadurch unterscheiden, daß die beiden Hälften der Unterlippe noch getrennt sind. Hierher der berühmte Eugereon Böckingi Dohrn aus dem Rotliegenden von Birkenfeld. Aus Protohemipteren leiten sich jedenfalls die in bezug auf Flügelbau



Fig. 4. Eugereon Böckingi Dohrn (Protohemipteren). Rotliegendes, Birkenfeld. $^2/_3$. Originalaufnahme von Handlirsch.

schon mit echten Hemipteroiden übereinstimmenden Paläohemiptera ab. Sie verbinden die heute schaf getrennten Homopteren und Hemipteren.

Hadentomoidea und Hapalopteroidea sind noch etwas zweifelhafte Gruppen, welche aber möglicherweise mit Embioiden bezw. Perlarien in Beziehung stehen können. Außer diesen jetzt nicht mehr lebenden Ordnungen kommen im Paläozoikum jedoch auch bereits einige vor, die sich bis heute erhalten haben, und zwar in erster

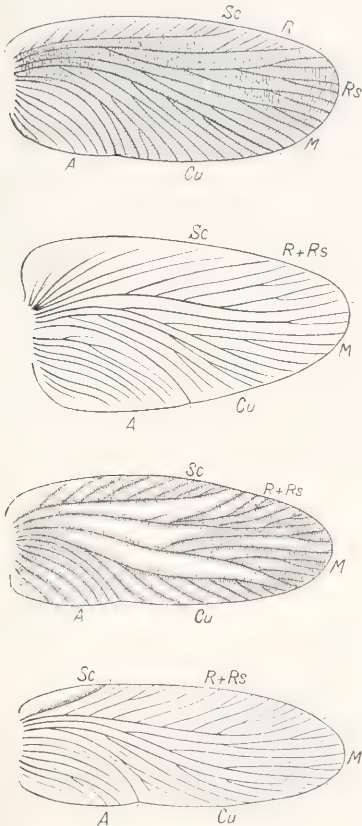


Fig. 5, 6, 7, 8. Vorderflügel einer Archimylacride (5), Mylacride (6), Spiloblattinidé (7) und Mesoblattinide (8) (schematisch. Original). Sc = subcosta, R = radius, Rs = sector radii, M = medialis, Cu = cubitus, A = analis.

Linie Blattoidea, welche als die häufigsten paläozoischen Insekten von hervorragender Bedeutung für die Geologie sind. Von den Familien dieser Ordnung sind die Archimylacridae zugleich die ältesten und ursprünglichsten, denn sie erinnern noch sehr an gewisse Protoblattoiden, bezw. Paläodictyopteren. Sie sind an der langen gut erhaltenen Subcosta der Vorderflügel mit ihren kammstrahlenartig angeordneten Aesten und an den nicht fensterartig erweiterten Zwischenräumen der Hauptadern von den höher spezialisierten Familien zu unterscheiden. Unter diesen letzteren zeichnen sich die Mylacridae dadurch aus, daß die Aeste der Subcosta fast alle strahlenförmig aus der Flügelwurzel entspringen. Die Spiloblattinidae, welche noch eine ähnliche Subcosta wie die Stammgruppe besitzen, sind leicht an den fensterartigen, zwischen den Hauptadern liegenden Feldern zu erkennen, die Poroblattinidae und Mesoblattinidae an der stark reduzierten Subcosta, deren Aeste fast verschwunden sind.

In der Permformation finden sich außerdem bereits Vertreter der Mantoiden, Perlarien, Plectopteren oder Ephemeroiden und es verschwinden dafür die Paläodictyopteren.

3. Die mesozoische Insektenfauna. Der Unterschied von der paläozoischen Fauna ist ein gewaltiger und besteht in erster Linie in dem bereits vollständigen Fehlen der Paläodictyopteren und in dem raschen Erlöschen der sogenannten Uebergangsordnungen, welche alle nunmehr durch die aus ihnen hervorgegangenen noch heute lebenden sogenannten „modernen" Typen verdrängt wurden. Unter diesen letzteren treten sofort auch holometabole Elemente auf. Die Physiognomik der Fauna wechselt in den einzelnen erdgeschichtlichen Phasen ganz bedeutend. Bis zum Lias tritt, wenigstens in unseren Breiten, ein auffallendes Zurückgehen der Größe ein, so daß man von einem im Vergleiche mit der paläozoischen Fauna kümmerlichen Aussehen sprechen kann. Dann nimmt die Größe der Formen wieder zu, so daß im Malm in unseren Gegenden wieder Formen zu finden sind, welche mit den heute in den üppigsten Tropen lebenden rivalisieren können. Wenn auch weitaus die meisten mesozoischen Insekten der „Ordnung" nach mit den heute lebenden übereinstimmen, so sind doch vielfach von den modernen noch recht verschiedene primitivere Familien vorhanden und durchwegs verschiedene Genera.

Aus den paläozoischen Protorthopteren sind die echten Orthoptera hervorgegangen. Sie sind vertreten durch zirpende Locustiden (Laubheuschrecken) und echte Grylliden (Grillen), außerdem aber auch durch zwei heute nicht mehr vorkommende noch „stumme" Familien Elcanidae (welche Wassertreter waren) und Locustopsidae, aus welchen vermutlich einerseits die als Vorläufer der heutigen Phasmoiden zu betrachtenden, nach Art unserer als „Wasserläufer" bekannten Hemipteren auf der Oberfläche des Wassers lebenden jurassischen Chresmodidae und andererseits (vermutlich erst in der Kreide)

die Acridioidea oder Feldheuschrecken hervorgegangen sind. Die Protoblattoiden sind verschwunden, ebenso die ursprünglichen

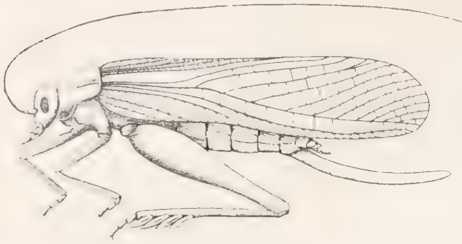


Fig. 9. Elcana ♀ (Elcanidae). Rekonstruiert nach Handlirsch. × 2.

Gruppen der Blattoidea, einer Ordnung, welche im ganzen entschieden im Rückgange begriffen ist. Einige Mantoidea wurden nachgewiesen.

Schon in der Trias treten zahlreiche einfach gebaute Coleopteren (Käfer) (Holometabola!) auf, welche nicht in moderne Familien passen. Später im Jura finden sich jedoch bereits typische Carabiden, Elateriden, Hydrophiliden und andere nicht sehr hoch spezialisierte Familien.

Die gleichfalls holometabolen Hautflügler oder Hymenoptera beginnen im Jura mit den holzwespenähnlichen Pseudosiriciden, die jedoch sicher nicht als die Stammformen der Gruppe aufzufassen sind, obwohl sie in die ursprünglichere von den beiden Unterordnungen (Symphyten) gehören. Höhere Hymenopteren fehlen noch im Jura.

Perlarien und Ephemeroiden sind vorhanden, aber nicht reich entwickelt, dagegen folgt bald und formenreich auf die in der Trias erlöschenden Protodonaten eine die beiden heute lebenden Hauptgruppen der echten Odonaten (Libellen) verbindende, heute nur mehr in einem einzigen Relikte erhaltene Gruppe Anisozygoptera. Aus ihr entwickeln sich schon im Lias echte Gomphiden (Anisopteren) und auch Zygopteren.

Aus noch unbekannten, von Paläodictyopteren abzuleitenden Zwischenformen sind schon in der Trias die holometabolen amphibiotischen Megaloptera (Sialidae s. l.) und echte Neuroptera hervorgegangen, welch letztere im Jura durch einige interessante ursprüngliche Familien vertreten sind, von denen jene der Prohemerobiiden offenbar den Ausgangspunkt für einige andere bildet, welche ihrerseits schon gewisse Anklänge an moderne Familien erkennen lassen (Nymphitidae, Mesochrysopidae usw.).

Auffallend reich vertreten ist schon im unteren Jura die heute äußerst artenarme Ordnung der Panorpaten. Aus ursprünglichen Elementen dieser Ordnung — vermutlich Orthophlebiiden — lassen sich



Fig. 10. Mesochrysopa Zitteli Meunier. Malm, Solnhofen. × 1.5 (Mesochrysopidae). Rekonstruiert nach Handlirsch. Original.



Fig. 11. Limacodites mesozoicus Handl. Malm, Solnhofen (Palaeontinidae). × 1.5. Rekonstruiert nach Handlirsch. Original.

die gleichfalls schon so früh auftretenden Trichopteren (Phryganoidea) und Dipteren (Zweiflügler) ableiten, von welch letzteren im Lias fast ausschließlich die tiefstehenden nematoceren Orthorrhaphen durch eine Reihe teils erloschener, teils noch heute lebender Familien vertreten sind, denen sich dann im Malm einzelne brachycere Orthorrhapha beigesellen, während die heute herrschende Gruppe der Cyclorrhaphen vorläufig noch fehlt.

Der mittlere und obere Jura lieferte einige interessante Lepidopteren aus der erloschenen, aber mit den nicht honigsaugenden Limacodiden verwandten Familie der Palaeontinidae, welche offenbar schon im Lias Vorläufer hatten, die jedoch noch nicht sicher festgestellt sind.

Homopteren und Hemipteren hatten sich bereits im Lias scharf getrennt. Erstere sind namentlich durch Fulgoriden vertreten, neben welchen jedoch auch den Cercopiden und Jassiden ähnliche Elemente auftreten. Die Psylliden und vermutlich Aphiden erschienen schon im Jura, in der Kreide auch die Singzikaden (Cicadidae). Von Hemipteren scheinen die Familien der Gymnoceraten (Landwanzen) später fertig geworden zu sein als jene der Cryptoceraten (Wasserwanzen), von welch letzteren wir bereits die großen Belostomiden, Nepiden, Naucoriden, Corixiden und Notonectiden im Jura erkennen, während die gleichzeitig lebenden Vertreter der ersteren Hauptgruppe fast durchwegs in eine Reihe erloschener Familien gehören.

4. Die kainozoische Insektenfauna. Die enorme Menge der aus den verschiedenen Gegenden bekannt gewordenen tertiären Insekten beweist uns, daß die Fauna dieser Zeitperiode vollkommen den Charakter der jetzt lebenden trug. Abgesehen von den parasitischen und daher der Erhaltung und Beobachtung sich leicht entziehenden Mallophagen, Pediculiden, Hemimeriden und mikroskopischen Proturen sind alle modernen Ordnungen bereits nachgewiesen. Es wurden neben den bereits aus dem Mesozoikum bekannten Gruppen die sicher schon längst vorhandenen alten Embioiden, ferner die vermutlich erst in der Kreide entstandenen Acridioiden oder Feldheuschrecken, die Dermapteren oder Ohrwürmer, die Physopoden oder Thysanopteren, die Termiten oder Isopteren, die Psociden oder Corrodentien, die Flöhe oder Suctorien und die wohl älteren Apterygogenen Thysanura, Campodeoidea und Collembola nachgewiesen. Fremdartige Familien scheinen vollkommen verschwunden zu sein und von den modernen Familien sind alle heute

Ordnungen | Unterkarbon | Oberkarbon: unteres, mittleres, oberes | Perm: unteres, oberes | Trias: untere, obere | Jura: unterer, mittlerer, oberer | Kreide: untere, obere | Alttertiär | Jungtertiär | Quartär | Gegenwart

Palaeodictyoptera
Mixotermitoidea
Reculoidea
Protorthoptera
Orthoptera
Phasmoidea
Dermaptera
Diploglossata
Thysanoptera
Protoblattoidea
Blattoidea
Mantoidea
Isoptera
Corrodentia
Mallophaga
Siphunculata
Coleoptera
Hymenoptera
Hadentomoidea
Embioidea
Sypharopteroidea
Hapalopteroidea
Perlaria
Protephemeroidea
Plectoptera
Protodonata
Odonata
Megaloptera
Raphidioidea
Neuroptera
Megasecoptera
Panorpatae
Trichoptera
Lepidoptera
Diptera
Suctoria
Protohemiptera
Palaeohemiptera
Heteroptera
Homoptera
Thysanura
Protura
Campodeoidea
Collembola

auch nur halbwegs formenreichen bereits im Tertiär aufgefunden worden, so daß man ruhig behaupten kann, die Unterschiede zwischen dem Tertiär und der Gegenwart seien vorwiegend spezifischer oder höchstens generischer Natur. Sehr verschieden waren freilich die Zahlenverhältnisse und die geographische Vorbereitung, denn man findet in unseren Breiten und noch viel weiter im Norden eine Reihe von Gattungen, welche heute nur in den Tropen oder sogar ausschließlich auf der Südhemisphäre leben. Daneben freilich auch viele solche, die noch heute bei uns heimisch sind. Manche Genera sind in bedeutender Formenzahl vertreten und gelten geradezu als Leitfossilien, wie z. B. die Bibioniden u. a.



Fig. 12. Bibio Sticheli Handlirsch. Miozän, Gotschee. (Bibionidae) Original × 2.5.

Erst im Quartär oder Pleistozän beginnt auch dieser generische und selbst der spezifische Unterschied zu schwinden, die großen geographischen Differenzen gleichen sich aus und es bleiben fast nur mehr kleine Detailunterschiede übrig, die ich als Rassen- und Lokalunterschiede bezeichnen möchte.

Die Tabelle auf S. 517 gibt ein Bild der zeitlichen Verteilung und Entwickelung der Insektenordnungen, wobei die Lücken durch punktierte Linien angedeutet sind.

Literatur. ***G. C. Berendt,*** *Die im Bernstein befindlichen organischen Reste der Vorwelt. Berlin 1856.* — ***P. B. Brodie und J. O. Westwood,*** *A history of the foss. ins. second. rocks Engld. London 1845.* — ***Ch. Brongniart,*** *Recherches pour servir a l'histoire des Insectes fossiles des temps primaires. St. Etienne 1893.* — ***C. T. Brues,*** *The parasitic Hymenoptera of the tertiary of Florissant. Bull. Mus.C.Zool. V. 54. 1910.* — ***J. V. Deichmüller,*** *Die Insekten aus dem lithographischen Schiefer. Dresden 1886.* — ***C. Emery,*** *Le Formiche dell'Ambra Siciliana. Bologna 1891.* — ***G. Enderlein,*** *Die fossilen Copeognathen und ihre Phylogenie. Paläontographie. 1911.* — ***F. E. Geinitz,*** *Die Flötzformation Mecklenburgs. 1883.* — ***C. G. Giebel,*** *Die Insekten der Vorwelt. Leipzig 1856.* — ***A. Handlirsch,*** *Die fossilen Insekten und die Phylogenie der rezenten Formen. Handbuch. Leipzig 1906 bis 1908.* — ***Derselbe,*** *Revision of American palaeozoic Insects. Pr. U. S. Nat. Mus. V. 19. 1906.* — ***Derselbe,*** *Die Bedeutung der fossilen Insekten für die Geologie. Mitt. Geol. Ges. Wien III. 1910.* — ***Derselbe,*** *Einige interessante Kapitel der Palaeo-Entomologie. Z. B. Ges. Wien. 1910.* — ***Derselbe,*** *Canadian fossil Insects. Canada Dept. Mines. 1910.* — ***O. Heer,*** *Die Insektenfauna von Oeningen und Radoboj. Neue Denkschr. Schw. 1847 bis 1853.* — ***A. M. Lomnicki,*** *Pleistocenskie Owadyz Boryslawia. Mus. Dzieduszyck. IV. 1894.* — ***E. W. M. Olfers,*** *Die Ur-Insekten im Bernstein. Schr. Königsberg 1907.* — ***S. H. Scudder,*** *A classed and annotated Bibliography of fossil Insects. Bull. U. S. Geol. Surv. No. 69. 1890.* — ***Derselbe,*** *The tertiary Insects of N. Amer. Washington 1890.* — ***Derselbe,*** *Index to the known fossil Insects of the world. Bull. U. S. Geol. Surv. No. 71. 1891.* — ***Derselbe,*** *Tertiary rhynchophor. Coleopt. of U. S. Washington 1893.* — ***R. Shelford,*** *On a collection of Blattidae in Amber. Journ. Linn. Soc. London 1910.* — ***G. Ulmer,*** *Die Trichopteren des baltischen Bernsteins. Schr. Königsberg 1912.*

Außerdem zahlreiche, in neuer Zeit erschienene, kleinere Arbeiten von ***Bode, Brues, Burr, Bolton, Cockerell, Dampf, Enderlein, Fric, Hagedorn, Handlirsch, Horn, Klebs, Leriche, Melander, Meunier, Muttkowsky, Paoli, Pax, Peyerimhoff, Pruvost, Reis, Ris, Rohwer, Schlechtendal, Sellards, Shelford, Speiser, Wickham*** *und anderen. Die älteren Publikationen sind aus* ***Scudders*** *Bibliographie und* ***Handlirschs*** *Handbuch zu entnehmen.*

A. Handlirsch.

Insektivoren.

Karnivoren. Insekten- oder fleischfressende Pflanzen.

1. Einleitung. 2. Ursache und Sinn der Insektivorie. 3. Uebersicht der insektivoren Pflanzen nach ihrer Organisationshöhe. 4. Einrichtungen zum Fangen und Verdauen der Beute. 5. Gegenanpassungen von Tieren. 6. Zweifelhafte Fälle von Karnivorie.

1. Einleitung. Daß es Pflanzen gibt, welche Insekten fangen, töten und verdauen können, ist zuerst im Jahre 1769 von dem Engländer John Ellis erkannt und in einem Brief an Linné mitgeteilt worden, und zwar bezog sich diese erste Beobachtung auf Dionaea muscipula. Im Jahre 1782 hat dann der Bremer Arzt Roth die Karnivorie bei den beiden einheimischen Sonnentauarten (Drosera) nachgewiesen. Alle diese und ähnliche Beobachtungen, wie namentlich die viel gründlicheren Untersuchungen von Ch. Dar-

win (Insectivorous plants 1874) fanden aber lange Zeit nicht die ihnen gebührende Beachtung, weil die Vorstellung von „fleischfressenden Pflanzen“ nicht in den Rahmen der damals herrschenden Ideen paßte. So bezeichnete Regel noch vor wenigen Jahrzehnten alle Angaben über insektenfressende Pflanzen geradezu als wissenschaftlichen Plunder. Man sah keinen Grund ein, warum gewisse Pflanzen von der normalen Ernährungsweise so weit abweichen sollten, daß sie, statt wie andere grüne Pflanze Eiweißstoffe selbst zu bilden, solche in fertigem Zustand aus dem tierischen Körper aufnehmen, und hielt daher alle Angaben über fleischfressende Pflanzen für Hirngespinste sensationssüchtiger Naturforscher, um so mehr als es ja damals als feststehend galt, daß den Pflanzen die Fähigkeit der Empfindung abgehe, während nach den Beobachtungen an Drosera, Dionaea u. a. gerade diesen Pflanzen Sinneskräfte in hohem Maße zukämen.

Der direkte Beweis dafür, daß tatsächlich Drosera und andere „fleischfressende Pflanzen“ Bestandteile der Beute ihrem Körper einverleiben, ergibt sich aus der Beobachtung, daß in den — angeblich — der Verdauung dienenden Drüsen Veränderungen des Zellinhalts eintreten, welche sich im Auftreten von Fettkugeln, in Trübungen und Zusammenballungen des plasmatischen Wandbeleges äußern. Darwin hat diese Veränderungen des Zellinhalts zuerst erkannt und sie als „Aggregation“ bezeichnet und eingehend beschrieben.

2. Ursache und Sinn der Insektivorie. Mit dem besseren Einblick in die Ernährungsvorgänge bei grünen und nichtgrünen Pflanzen verlor die Vorstellung von der Aufnahme fertig gebildeter Eiweißstoffe durch Verdauung gefangener Tierkörper viel von ihrer Unwahrscheinlichkeit und als man ferner erkannte, daß zum Aufbau von Eiweißsubstanzen gewisse anorganische Stoffe wie Phosphor, Stickstoff, Schwefel u. a., die alle unter normalen Verhältnissen aus dem Boden aufgenommen werden, notwendig sind, da gewann die Erfahrung, daß die meisten Karnivoren ihren natürlichen Standort auf nährsalzarmem Boden (Moor) haben, eine höhere Bedeutung.

Unere bekannteste insektivore Pflanze, der Sonnentau (Drosera rotundifolia und Drosera longifolia) ist ein Bewohner der Hochmoore und diese sind bekannt als überaus arm an Nährsalzen. Der Sonnentau hat sich diesem nährsalzarmen Standort derart eng angepaßt, daß er in Kultur nur dann gut gedeiht, wenn die Pflanze mit destilliertem oder wenigstens sehr salzarmem Wasser begossen wird. Andererseits ist die auf (weniger nährsalzarmen) Niedermooren wachsende Pinguicula (Fettkraut) weit weniger empfindlich gegen Leitungs- (oder Quell-)wasser und damit steht in Einklang, daß die Fangeinrichtungen dieser letzteren Pflanze viel weniger wirksam sind als diejenigen des Sonnentaus.

Auch andere karnivore Pflanzen können als Bewohner nährsalzarmer Böden gelten, so die auf den Hochmooren von Massachussets wachsenden großen Droseren, sowie Sarracenia purpurea und Utricularia cornuta, ferner in Florida Pinguicula lutea, Pinguicula elatior, Pinguicula pumila, Sarracenia variolaris u. a. (Schimper).

Außerhalb von Mooren finden sich Insektivoren sehr gern auf sterilen Sandböden, so (nach Schimper) Utricularia subulata als einziger Besiedler dürrer Sandflächen, gleichfalls in Florida. Bemerkenswert ist ferner das Auftreten von Utricularien auf bemoosten Baumrinden sowie in den Cisternen epiphytischer Bromeliaceen (in Brasilien), in welchen gewiß kein Ueberfluß an Nährsalzen herrscht, indem diese Wasseransammlungen ja nur durch Niederschläge (Tau, Regen) gespeist werden. All dies scheint darauf hinzuweisen, daß die Karnivorie als eine Anpassung an nährsalzarmes Substrat anzusehen ist. Was diesen Pflanzen der Boden versagt, das verschaffen sie sich auf einem anderen Wege, nämlich durch Verarbeitung von tierischen Körpern, die sie allerdings erst fangen, töten und auflösen müssen. Diese absonderliche Ernährungsweise hat den weiteren Vorteil, daß die Eiweißstoffe nicht erst aus Kohlehydraten und anorganischen Salzen aufgebaut werden müssen, sondern fertig vorliegen und gleich verarbeitet werden können. Die Karnivorie kann also dem Parasitismus (und zwar dem Holoparasitismus) an die Seite gestellt werden, (z. B. Orobanche, Cuscuta). insofern als fertig gebildete organische Verbindungen aufgenommen werden. Hand in Hand damit geht bei manchen karnivoren Pflanzen eine mehr oder weniger weitgehende Reduktion des Wurzelsystems (z. B. Genlisea, Drosera). Wenn wir sehen, daß es gewisse Insektivoren gibt, die für gewöhnlich auf nährsalzreichem Boden wachsen, wie z. B. manche Nepenthesarten, so ist dies kein Beweis gegen die Richtigkeit der oben dargelegten Auffassung. Denn es ist erwiesen, daß einige dieser anspruchsvolleren Fleischfresser eben vermöge ihrer Karnivorie imstande sind, auch auf sehr sterilem Boden zu wachsen, z. B. N. melamphora auf den vollkommen unfruchtbaren Geröllen des Vulkans Goentoer in Java. Immerhin können solche Erwägungen nicht als entscheidend angesehen werden für die Frage, welchen Sinn die Karnivorie hat. Volle Gewißheit konnte in dieser Hinsicht nur das Experiment geben.

Nach von Büsgen angestellten Versuchen gedeiht Utricularia bei reichlicher Fütterung mit Flohkrebsen viel besser als ohne solche. Im letzteren Fall wurden deutliche Symptome von Hunger beobachtet, z. B. verfrühte Bildung der Winterknospen (Hibernakeln), wie sie auch bei anderen schlecht ernährten Wasserpflanzen, z. B. Myriophyllum, vorkommt. Bei Drosera fand Büsgen einen beträchtlichen Unterschied hinsichtlich des Trockengewichts der Fruchtkapseln. Gefütterte standen zu nichtgefütterten im Verhältnis 3:1 oder sogar 5:1.

Noch eine andere Erfahrung spricht dafür, daß erschwerte Nährsalzgewinnung den Anlaß gab zur Karnivorie. Nach den Untersuchungen von Stahl ist der Sinn der Wurzelverpilzung (Mycorrhizabildung) höchstwahrscheinlich in einer Erleichterung der Nährsalzgewinnung zu suchen, d. h. die mit den Wurzeln in Symbiose lebenden Pilze vermitteln die Aufnahme der oft schwer zugänglichen Salze. Es ist nun auffallend, daß sich Mycotrophie und Karnivorie gegenseitig ausschließen (d. h. karnivore Pflanzen entbehren der Wurzelverpilzung), trotzdem daß ja gerade moorbewohnende Pflanzen sonst zur Mycorrhizabildung neigen, vermutlich weil beide (Mycorrhiza und Karnivorie) dem gleichen Zweck dienen.

Mit den bisherigen Ausführungen, die sich dahin zusammenfassen lassen, daß die Karnivorie im Dienst der Nährsalzgewinnung steht, läßt sich nun schwer in Einklang bringen, daß der Erfolg, d. h. die Größe der Beute, oft in keinem Verhältnis steht zur Vollkommenheit des Fangapparates.

Man sah sich deshalb auch geneigt, in der Karnivorie eine Art „Luxusanpassung“ zu erblicken, vermöge deren sich einzelne Pflanzen in den Stand setzen, viel größere Mengen von Eiweißstoffen aufzunehmen als zu ihrem Gedeihen unbedingt nötig ist, mit anderen Worten die Karnivorie wäre in diesem Fall nicht eine eiserne Notwendigkeit, sondern nur eine Annehmlichkeit, die auch entbehrt werden kann. In der Tat muß es auffallen, wie gering zuweilen die Beute der Nepenthes sein kann, trotzdem, daß der Fangapparat dieser Pflanzen überaus hoch organisiert ist, und wie wenig sich andererseits der Mißerfolg des Tierfangs in der äußeren Entwickelung der Pflanze ausspricht.

3. Uebersicht der insektivoren Pflanzen nach ihrer Organisationshöhe. Wie immer, wenn der pflanzliche Organismus die Tierwelt zu meistern sucht, schwingt sich der erstere zu außerordentlichen, dem Wesen der Pflanze fremden Leistungen auf. Die Einrichtungen der Pollenübertragung durch Insekten, welche gleichfalls darauf abzielen, Tiere in den Dienst der Pflanze zu stellen, erinnern in vielen Hinsichten an die Fangapparate der Karnivoren, indem hier wie dort von seiten der Pflanze den Anlagen und Neigungen der anzulockenden Tiere in überaus sinnreicher Weise Rechnung getragen wird.

So wird die Gewohnheit vieler Dipteren (Fliegen) sich auf langen stab- oder fadenähnlichen Gebilden (Fliegenfänger) niederzulassen oder windstille Hohlräume aufzusuchen, sowohl von Karnivoren (Drosophyllum, Nepenthes u. a.), wie von entomophilen Blüten (Aristolochia macrura, Arumarten) mit gutem Erfolg ausgenützt, und die Vorliebe vieler Insekten für leuchtende Farben (namentlich rot) kommt ebensowohl im Schauapparat der Blüten wie in den auffallend gefärbten Kannen von Nepenthes, Cephalotus, Sarracenia u. a. zum Ausdruck. Immerhin bestehen zwischen den einzelnen Gruppen von Karnivoren, je nach der Vollkommenheit und Wirksamkeit des Fangapparates bedeutende Unterschiede.

Nach den Mitteln, deren sich die Pflanzen bedienen, um sich ihrer Beute zu versichern, können wir die Insektivoren in folgende Gruppen zusammenfassen:

a) solche, bei welchen ausgeschiedener Schleim die Beute festhält: Pinguicula, Drosophyllum, Byblis; (durch die schwache Einrollung des Blattrandes, welche Pinguicula im gereizten Zustand erfährt, nähert sich diese Gattung den Typen b und c;

b) solche, deren Fangapparate nach dem Prinzip der Mäusefallen oder Wolfsgruben eingerichtet sind: Utricularia, Genlisea, Cephalotus, Sarracenia, Nepenthes;

c) solche, bei welchen durch das anfliegende oder ankriechende Tier Reizbewegungen ausgelöst werden, bei welchen also von seiten der Pflanze eine mehr oder weniger bedeutende mechanische Kraft ausgeübt wird, um die Beute festzuhalten: Drosera, Dionaea, Aldrovandia.

Allerdings muß betont werden, daß mit der Vollkommenheit des Fangapparates nicht immer die größte Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Verdauungsarbeit Hand in Hand geht. So kann die Gattung Drosophyllum, deren Fangeinrichtungen verhältnismäßig einfach sind, als überaus gefräßig, fast unersättlich, bezeichnet werden, während die mit äußerst empfindlichen und sinnreichen Fangapparaten ausgestatteten Aldrovandia- und Dionaeaarten sehr leicht zu befriedigen sind, und bei einigermaßen reichlicher Fleischkost geradezu an Ueberfütterung leiden.

Auch hier stehen also aufgewandte Mühe und Erfolg in keinem Verhältnis zueinander. Man könnte wohl geneigt sein, hieraus den Schluß zu ziehen, daß die Feinheit der Organisation nicht immer einen Maßstab darstellt

für das tatsächliche Bedürfnis dessen, was angestrebt wird.

4. Einrichtungen zum Fangen und Verdauen der Beute. Pinguicula. Hierher Pinguicula vulgaris, eine der gemeinsten Karnivoren unserer mitteleuropäischen Flora (Niedermoorpflanze), sowie die ihr nahestehende (weißblütige) Pinguicula alpina, außerdem zahlreiche andere, im ganzen ca. 30 Arten, der nördlichen gemäßigten Zone der alten und neuen Welt. Die Blätter der Pinguiculaarten liegen dem Boden fest an, sind ungeteilt und mit einer großen Anzahl von Fang- und Digestionsdrüsen von ziemlich einfachem Bau besetzt; erstere sind gestielt, letztere sitzend (Fig. 1). Der Blatt-

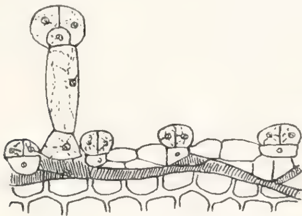


Fig. 1. Gestielte und ungestielte Drüsen am Blattquerschnitt von Pinguicula vulgaris. Nach Fenner.

rand hat die Fähigkeit sich einzurollen und so die Wirkung der Drüsen zu verstärken. Die Anlockung der Insekten geschieht einzig und allein durch die hellgrüne bis wachsgelbe Farbe der Blätter. Der ganze Apparat ist den Unbilden der Witterung ausgesetzt und charakterisiert sich dadurch als auf einer niedrigen Stufe stehend. So entspricht auch der Erfolg dieser wenig vollkommenen Einrichtung, indem nur kleine, schwache Insekten festgehalten werden. Die Wirkung der Fangdrüsen ist folgende: die ausgeschiededene schleimige Substanz hindert ankriechende kleine Insekten in der freien Bewegung. Je mehr diese sich wehren, um so lebhafter ist die Schleimsekretion. Gleichzeitig rollt sich der Blattrand ein und der über das Opfer sich ergießende Schleim verstopft die Tracheen und bewirkt so den Erstickungstod. Merkwürdig ist, daß auch leblose Körper — Sandkörner — das Zeichen zu einer beginnenden Einrollung geben können. Offenbar ist es ein Berührungsreiz, welcher, nach dem Blattgewebe weiter geleitet, diese Bewegung auslöst. Allein die Pflanze merkt bald die Täuschung; zur vollen Einrollung bedarf es noch eines weiteren Reizes, nämlich des chemischen, und dieser wird von den Digestionsdrüsen aufgenommen und weiter geleitet. Nun weiß die Pflanze, daß etwas Eßbares da ist und stürzt sich mit allen ihr zur Verfügung stehenden Mitteln auf die Beute. Im anderen Fall — beim Ausbleiben des chemischen Reizes erfolgt bald wieder Aufrollung der Blattfläche.

Byblis. Zwei Arten im tropischen und gemäßigten Australien. Die bekannteste ist die auch in Gewächshäusern kultivierte Byblis gigantea. Die systematische Stellung der Gattung ist unsicher (Droseraceae, Pittosporaceae oder Saxifragaceae?); in biologischer Hinsicht schließt sie sich jedenfalls der Gattung Pinguicula an. Die Blätter sind 10 bis 20 cm lang, linear, dreikantig, mit kolbenförmig angeschwollenem Ende. Hier befinden sich die langgestielten Fangdrüsen. In viel größerer Anzahl, aber fast im Niveau der Blattfläche und in Längsreihen angeordnet sitzen dazwischen (in Rinnen) die ungestielten Verdauungsdrüsen. Ein anfliegendes Tier bleibt an den klebrigen Tropfen der Fanghaare hängen, biegt, indem es loszukommen sucht, diese um und kommt nun mit den sitzenden Drüsen in Berührung.

Drosophyllum, im System zu den Droseraceen gehörig, schließt sich in biologischer Hinsicht Pinguicula und Byblis an, insofern als auch hier nur der Schleim der Drüsenhaare die Festhaltung der erbeuteten Tiere besorgt.

Drosophyllum — eine Art, in Portugal heimisch, Drosophyllum lusitanicum — ist streng genommen die seit längster Zeit bekannte karnivore Pflanze. Denn die Bauern in Portugal kultivieren sie seit alten Zeiten in ihren Wohnräumen als „Fliegenfänger“, oder hängen ganze Büschel der Pflanze als „Leimruten“ auf und zwar mit gutem Erfolg, denn Drosophyllum ist eine der leistungsfähigsten Insektivoren und vermag große Mengen von Insekten zu vertilgen, trotzdem daß sie sich, wie erwähnt, sehr einfacher Mittel bedient.

An den langen stabförmigen Blättern von Drosophyllum (Fig. 2) befinden sich zweierlei Drüsen, nämlich gestielte, den Tentakeln von Drosera ähnlich, aber unbeweglich, und ungestielte von ähnlichem Bau (Fig. 3). Die gestielten Drüsen scheiden schon im ungereizten Zustand einen zähen Schleim aus, an welchem hängenbleibende Insekten sich zu Tode zappeln. Die glitzernden Schleimkugeln mögen dabei auch als Lockmittel dienen. Die Ausscheidung des verdauenden Ferments obliegt den ungestielten Drüsen und zwar werden diese von zwei Seiten her zur Ausscheidung des Sekrets angeregt. Einerseits pflanzt sich der Reiz von den Fangdrüsen durch das Blattgewebe zu den ungestielten Drüsen fort, andererseits verteilt sich die von den Fangdrüsen ausgeschiedene Ameisensäure — welche gleichzeitig konservierend und bakterientötend wirkt — auf das erbeutete Insekt

und von hier aus auf die Enzymdrüsen und reizt die letzteren zur Enzymabsonderung. An der Absorption beteiligen sich dann beide



Fig. 2. Drosophyllum lusitanicum. Nach Kerner.

Drüsenformen, was an den Zellinhaltänderungen — Aggregation — kenntlich ist. So ist bei Drosophyllum, trotzdem daß ihr die für Drosera charakteristische Beweg-

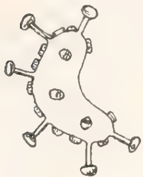


Fig. 3. Querschnitt durch ein Blatt von Drosophyllum mit gestielten und sitzenden Drüsen. Nach Fenner.

lichkeit der Tentakeln fehlt, durch ein sinnreiches Ineinandergreifen verschiedener Vorgänge, eine ausgiebige Fleischernährung möglich und wie gut alles funktioniert, das geht am besten daraus hervor, daß selbst bei weitgehendem „Fleischverbrauch" Ueberfütterung nur selten beobachtet wird.

Die Exaktheit des ganzen Fang- und Verdauungsapparates ist hauptsächlich dadurch begründet, daß das Leitungsgewebe nicht nur die Wasserversorgung, sondern auch die Reizleitung besorgt; so kann man — nach Fenner — beobachten, daß diese Leitungszellen die sitzenden Drüsen mit den gestielten verbinden, und der Reiz, der von einer gestielten Drüse aufgenommen wurde, kann sofort nach den ungestielten weitergeleitet werden, die dadurch zu lebhafterer Ausscheidung des Verdauungsekrets angeregt werden. Aehnliche Verhältnisse treffen wir übrigens auch bei anderen Insektivoren (z. B. Byblis, Pinguicula u. a.) an, wo eine Arbeitsteilung in der Funktion der Drüsen durchgeführt ist.

Utricularia, mit ca. 250 Arten, über die ganze Erde verbreitet, mit Ausschluß der Polarregion, teils schwimmende (untergetauchte) Wasserpflanzen, teils terrestrisch (auf feuchter Erde) lebend, einige sogar epiphytisch an Baumrinden und in den Cisternen epiphytischer Bromeliaceen (s. o.). Die Blätter sind entweder fadenförmig (wurzelartig verzweigt) oder es werden — bei den landbewohnenden Utricularien — zweierlei Blätter ausgebildet, nämlich untergetauchte fadenförmige und langgestielte kreisrunde oder spatelförmige Luftblätter. Der Mangel einer Wurzel — charakteristisch für Utricularia — dürfte eine Eigentümlichkeit sein, welche die Utricularia mit vielen anderen submersen Pflanzen teilt, und weniger mit der karnivoren Ernährung (s. o.) in Beziehung zu bringen sein.

Die Gattung hat ihren Namen von den an den untergetauchten Blättern sitzenden Utriculi (Blasen), welche die Fallen darstellen (Fig. 4).

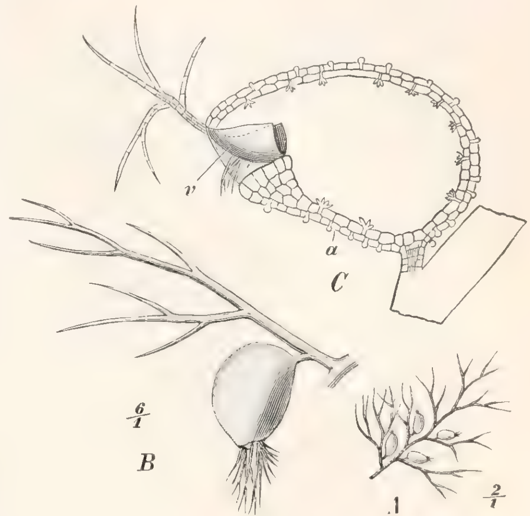


Fig. 4. Utricularia vulgaris. Bei A ein Blattstück mit mehreren Blasen. Vergr. 2. Bei B ein Fiederteil des Blattes mit Blase. Vergr. 6. Bei C eine Blase im Längsschnitt. Vergr. etwa 28. v Klappe, a Blasenwandung. A, B nach Schenck, C nach Goebel.

Man hat in diesen Schläuchen nicht von jeher Fangapparate gesehen, sondern hat sie früher für Einrichtungen gehalten, welche dazu dienen, das spezifische Gewicht der Pflanze beliebig zu erhöhen bezw. zu erniedrigen, um so verschiedene Wassertiefen einzunehmen. Man glaubte nämlich, daß, indem sich die Blasen mit einem schweren Schleim füllen, das spezifische Gewicht der Pflanze über 1 steigt und sie zu Boden sinkt, wenn sich dagegen die Blasen mit Luft füllen, der Auftrieb erhöht werde usw. Dies ist nicht richtig, wie schon Darwin durch Versuche — Entfernung der Utriculi — nachgewiesen hat. Uebrigens besitzen auch die landbewohnen-

den Utricularien gleichgestaltete Schläuche wie die im Wasser flottierenden und andererseits kommen bei gewissen ausländischen Utricularien (z. B. der nordamerikanischen Utricularia inflata) richtige Schwimmkörper zur Ausbildung, die sich aber nicht in der vegetativen Region befinden, sondern an der Blütenstandsachse stehen und blasig aufgetriebene Achsenteile darstellen.

Bei aller Verschiedenheit der einzelnen Arten je nach den äußeren Lebensbedingungen (Wasser, feuchter Boden oder Epiphytencisternen) herrscht große Uebereinstimmung im Bau der Utriculi. Die Zugangsöffnung wird durch einen nach innen klappenden Deckel abgeschlossen. Kleine Tiere (Krebse u. dgl.) stoßen gegen die Klappe, öffnen sie und sind, wenn sich letztere selbsttätig schließt, gefangen. Die Anlockung der Tiere erfolgt durch Schleim, wie von Büsgen tatsächlich nachgewiesen worden ist, sowie durch etwas beigemengten Zucker (Lützelburg). Ob dies aber die einzige Bedeutung des von den Blasen ausgeschiedenen Schleimes ist, darf bezweifelt werden. Denn Schleimausscheidung ist ein bei allen untergetaucht lebenden Pflanzen (sowie bei andauernd benetzten Pflanzenteilen) häufiger Vorgang. Möglicherweise befördert der ausgeschiedene Schleim nicht nur das (gleitende) Eindringen der Tiere in die Falle, sondern tut auch gute Dienste, indem er die Luftröhren verstopft und so den Tod der gefangenen Tiere herbeiführt.

Eine weitere Einrichtung, die als Lockmittel dienen mag, finden wir bei der tropischen Utricularia Warburgi, wo die Klappe in einen Trichter verlängert ist und so als Wegweiser fungiert. Bei unserer Utricularia vulgaris markieren nur einige Borsten den Klappeneingang.

Erwähnt sei noch, daß die schon genannten epiphytischen Utricularien sich ihrem leicht austrocknenden Standort (Zisternen) in sehr sinnreicher Weise anzupassen vermochten, indem sie sich teils durch wasserspeichernde Knöllchen für die schlimmste Zeit verproviantieren, teils mittels Stolonen aus einer Zisterne in die andere hinüber wachsen, wobei jedenfalls der Feuchtigkeitsreiz die Wachstumsrichtung angibt. Der Gattung Utricularia schließt sich an die zur gleichen Familie gehörige Gattung Polypompholyx, deren Heimat Südwestaustralien ist. Die kompliziertesten Einrichtungen unter allen Utricularien finden wir bei Genlisea (10 Arten im tropischen Amerika und eine in Afrika), deren bekannteste die brasilianische Genlisea ornata ist. Wie Utricularia wurzellos, besitzt sie zweierlei Blätter: spatelförmige Luft- bezw. Assimilationsblätter und insektenfangende Schlauchblätter, letztere in sehr beschränkter Anzahl (Fig. 5). Die Schlauchblätter sind gegabelt und bestehen aus einem Fußstück, einem bauchartig erweiterten Kessel, dem langen Hals und den beiden spiralig gedrehten Armen. Das

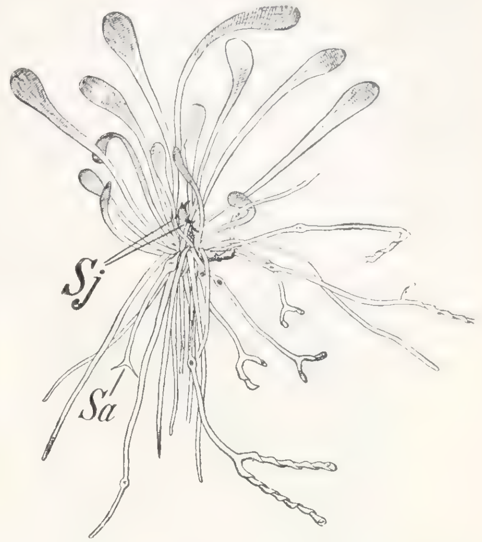


Fig. 5. Genlisea ornata, junge Pflanze, etwa zweimal vergrößert. Von der dunkler gehaltenen, unten umgebogenen Sproßachse gehen Laubblätter und teils ausgewachsene, teils noch junge (Sa und Sj) Schlauchblätter aus, von den älteren sind einzelne Teile abgerissen. Nach Goebel.

Innere des Halses ist von kranzförmig gestellten nach unten gerichteten Reußenhaaren ausgekleidet; in den Armen sind diese Haarreihen zu einer zusammenhängenden Spirale angeordnet. Lockmittel ist auch hier Schleim, der von Drüsen ausgeschieden wird. Die Schlauchblätter dringen in den Bodenschlamm ein, und dienen so gleichzeitig zur Verankerung (Wurzeln treten nur an den Keimpflanzen auf, verkümmern aber bald), außerdem stellen die Schlauchblätter die Falle dar für alle jene kleinen Tiere, die den Schlamm bevölkern. Die Eintrittspforten sind zahlreich, nämlich je eine an der Spitze der Schläuche, an der Gabelungsstelle, sowie eine große Anzahl längs der spiralig gedrehten Spalte. Bestimmte Stellen dieser Längsspalte werden durch eingeklemmte keulig angeschwollene Zellen — man nennt sie Stützzellen — offengehalten und gewähren so den Eintritt, freilich nur sehr kleinen Tieren. Auch die an der Gabelung befindliche Oeffnung wird durch mehrere Stützzellen in zahlreiche kleine Einzelpforten zerlegt. Alle diese Einrichtungen zielen mit peinlicher Sorgfalt darauf hin, nur sehr kleinen Tieren den Zutritt zu gewähren, was offenbar sehr zweckmäßig ist, da größere Tiere nur zu leicht den Schlauch

verstopfen könnten und schwer zu verdauen wären. Ueberfütterungen kommen daher bei Genlisea nicht leicht vor.

Das Prinzip der „Wolfsgrube" ist mit geringfügigen Modifikationen bei folgenden Pflanzen zugrunde gelegt: Sarracenia, Darlingtonia, Heliamphora, Cephalotus und Nepenthes.

Sarracenia mit 6 Arten im atlantischen Nordamerika, meist Sümpfe und Moore bewohnend (s. o.), bildet mit Darlingtonia und Heliamphora die Familie der Sarraceniaceae. Bei den sämtlichen genannten Vertretern dieser Familie sind alle Blätter in Kannen umgebildet (Fig. 6). Ein Dimorphismus der Blätter (wie bei Cephalotus) wird also hier nicht beobachtet. Höchstens kann es vorkommen, daß die Kannen rudimentär bleiben. Am fertig gebildeten Sarraceniablatt können vier Zonen unterschieden werden: Zu oberst an der Innenseite des Deckels, der übrigens, falls er vorhanden ist, der Kanne niemals aufliegt, die Drüsenzone, mit nach abwärts gerichteten Haaren und honigabsondernden Drüsen, hierauf folgt die Gleitzone, mit dachziegelförmig angeordneten und abwärts gerichteten Zellvorsprüngen und Drüsen, hierauf die Reußenzone, bestehend aus langen abwärts gerichteten Reußenhaaren (Fig. 7) und schließlich die unterste der Drüsen und Haare entbehrende Zone, in welcher die Verdauung der gefangenen Tiere erfolgt (näheres hierüber s. u.). Diese sterben infolge von Hunger und Erschöpfung, soweit sie nicht in dem sich dort ansammelnden Wasser ertrinken. Wie sicher die Fangeinrichtungen der Sarracenien wirken, geht daraus hervor, daß, wie Goebel berichtet, im Marburger Botanischen Garten Sarracenia purpurea durch Drahtgitter geschützt werden mußte, damit sie nicht von Amseln, welche es auf die in den Kannen befindliche Insektenbeute abgesehen hatten, zerhackt wurde.



Fig. 6. Sarracenia sp. in Blüte.



Fig. 7. Unterer Teil des Schlauchblattes von Sarracenia flava mit Reußenzone. Nach Fenner.

Die Anlockung der Insekten erfolgt durch die gleichen Mittel, deren sich die Blüten bedienen: durch die prachtvoll purpurrote Farbe der Kannen, die schon durch ihre Größe weithin sichtbar sind, durch nektar-ähnliche Ausscheidungen am Deckel und im oberen Teil der Kanne, sowie bei einigen — nach Goebel bei Sarracenia Drummondi — durch einen zarten Blütenduft.

Ja sogar das Prinzip des Saftmals — aus der Blütenbiologie bekannt — ist hier verwirklicht, indem ein mit Honigdrüsen besetzter Weg vom unteren Ende an der Außenseite der Kanne nach dem Eingang und von hier bis an die Gleitzone führt und so auch kriechende Insekten zum Besuch der Kannen einlädt.

Die noch wenig bekannte Gattung Darlingtonia (1 Art in Kalifornien) unterscheidet sich von Sarracenia durch Beschränkung der Drüsen auf den helmartigen Teil des Blattes, die gleichfalls monotypische Gattung Heliamphora (Guyana und Venezuela) dagegen entbehrt der Gleitzone. Zu wie falschen Vorstellungen früher die Schlauchblätter der Sarraceniaceen Anlaß gegeben haben, mag aus einer Aeußerung Linnés geschlossen werden, welcher schrieb: „praebet aquam sitientibus avibus." Er stellte sich also vor, der „Zweck" der Kannen sei: den durstenden Vögeln Wasser darzubieten.

Etwas mehr Berechtigung hat eine andere (von Bartram geäußerte) Vermutung, wonach „das in den Schläuchen sich ansammelnde Wasser der Pflanze zur Erquickung diene". In der Tat können Sarracenien frisch erhalten werden, wenn sie nur durch die Kannen mit Wasser versorgt werden.

Cephalotus (follicularis) — monotypische Gattung der Cephalotaceae aus

Westaustralien — besitzt zweierlei Blätter: Assimilations- und Kannenblätter. Letztere stehen immer unter den ersteren, sind kurzgestielt, ähnlich Nepentheskannen, aber von gedrungenerem Wuchs (Fig. 8). An



Fig. 8. Cephalotus follicularis. Nach Baillon.

der Außenseite des Deckels und im Innern der Kanne unter dem gerippten Rand und auf zwei polsterförmigen Vorsprüngen befinden sich viele eingesenkte Drüsen, deren Funktion noch nicht sicher erkannt ist. Als Digestionsorgane dürften sie kaum in Betracht kommen. Wahrscheinlich dienen sie zur Anlockung der Insekten. Die Außenseite des Deckels, die Innenfläche des Kragens, sowie die Kragenfalte sind als Gleitflächen ausgebildet. Durch ihre lebhafte Farbe erinnern die Cephalotuskannen an Blüten. Das Ankriechen wird durch Unebenheiten der Kannenaußenwand — Haare, Flügel — erleichtert.

Nepenthes. Unter allen nach dem Prinzip der Wolfsgruben gebauten Insektenfallen nehmen — der Organisationshöhe nach — die Nepentheskannen zweifellos die erste Stelle ein. Die Gattung Nepenthes (inkl. Phyllamphora) mit 40 Arten — auf die heiße Zone beschränkt, vorwiegend Malayisch-Indien (1 in Seychellen, 1 in Madagaskar) — bildet im System eine Familie für sich, welche den Familien der Sarraceniaceae und Cephalotaceae nahesteht, und außerdem Beziehungen aufweist zur Familie der Ranunculaceae.

Bei Nepenthes hat mit Rücksicht auf den Insektenfang eine weitgehende Verschiebung der Funktionen an den einzelnen morphologischen Gliedern des Blattes stattgefunden. Die Blattfläche hat ihre Assimilationsfunktion zum Teil eingebüßt und ist Insektenfalle geworden. Dafür hat der Blattgrund eine blattartige Verbreiterung erfahren und dient als Assimilationsorgan, und endlich ist der Blattstiel zur Ranke geworden (Fig. 9).

Allerdings besteht, wir wie später sehen werden, ein gewisses korrelatives Verhältnis zwischen Ausbildung von Kanne und Ranke.



Fig. 9. Blattkanne einer Nepenthes. Am Grund der Kanne, aus der ein Stück herausgeschnitten gedacht ist, steht die von den Blattdrüsen ausgeschiedene Flüssigkeit F, in der hineingefallene Tiere verdaut werden. ½ natürlicher Größe. Nach Noll.

Dimorphismus der Blätter — wie bei Cephalotus — kommt bei Nepenthes nur ausnahmsweise vor, z. B. bei Nepenthes ampullacea — wo unter Umständen die Kannen verkümmern.

Eine andere Art von Dimorphismus besteht darin, daß zweierlei Kannen gebildet werden, nämlich Ascidia radicalia und Ascidia caulina. Erstere stehen an kurzen Zweigen, vielfach gehäuft, besitzen einen nichtrankenden Stiel (Fig. 10) und liegen in der Regel dem Waldboden auf. Letztere werden von einem langen, als Ranke fungierenden Stiel, dem sogenannten „Flagellum" getragen. Dabei zeigt sich, daß — wie schon Sachs beobachtet hat und Goebel später bestätigte — die Ascidia caulina nur dann ausgebildet werden, wenn das Flagellum Gelegenheit hatte, sich als Ranke um eine Stütze schlingen, daß

dagegen die Kannenbildung unterbleibt oder sehr unvollkommen ist, wenn eine Ranke freischwebt und keine Stütze hat ergreifen können. Demnach wäre der befriedigte

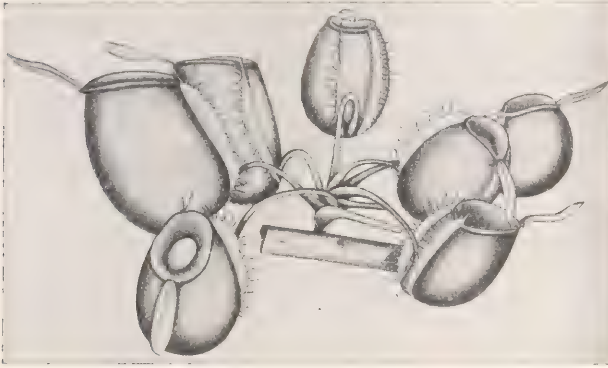


Fig. 10. Erdkannen von Nepenthes ampullacea. Nach Goebel.

Kontaktreiz die Voraussetzung der Kannenbildung. Nur Nepenthes ampullacea vermag, selbst wenn das Flagellum zu ranken Gelegenheit hatte, keine Kannen zu bilden. Hier gibt es nur Ascidia radicalia (an Stelle der Ascidia caulina kommen nur Ranken, d. h. kannenlose Flagella, zur Entwickelung), desgleichen bei Nepenthes Veitchii und Nepenthes celebica. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen Ascidia radicalia und caulina bei Nepenthes Rafflesiana, Nepenthes Hookeri, Nepenthes Curtissii, Nepenthes Northiae, weniger auffallend bei Nepenthes gracilis, Nepenthes melamphora u. a.

Die letztgenannte Art bildet, nach Heinricher, kletternde, hoch aufsteigende Langtriebe mit hängenden, langgestreckten, schlanken Kannen an rankendem Flagellum, daneben am kriechenden Rhizom in Rosetten angeordnete Erdkannen, die viel kürzer, aber weiter sind und deren Blattspreite und Flagellum fast verkümmert ist. „Diese Erdkannen (sagt Heinricher) sind nahezu sämtlich durch den Humus bedeckt, nur selten lugt eine derselben teilweise aus dem modrigen Blattwerk hervor, zuweilen liegt der Urnenrand genau im Niveau der Laubdecke.“ Infolgedessen sind diese Kannen auch mehr oder weniger etioliert. Sie funktionieren wie richtige Wolfsgruben, und in der Tat fand Heinricher in diesen Erdfallen eine reiche Beute bestehend aus größeren Larven, Asseln, Schnecken.

Sie besitzen zwar auch Lockmittel wie die anderen Kannen, nämlich honigausscheidende Drüsen, aber durch ihre versteckte Lage sind sie mehr für die kriechenden Tiere berechnet, die, wenn sie darüber hinzukriechen suchen, ahnungslos in die Falle stürzen.

Die anderen, die Ascidia caulina, deren Flagellum sich um die Zweige von Bäumen und Sträuchern rankt, werden vorwiegend an der Peripherie der Stützpflanze, wo das Insektenleben am reichsten ist, gebildet und sind also Fallen für fliegende Tiere.

Auch die innere Ausstattung der Kannen darf als geradezu raffiniert bezeichnet werden. Die Mündung ist von einem gerippten Ring eingefaßt und von einem deckelartigen Gebilde überragt. Die Aufgabe des letzteren ist vermutlich, den Inhalt der Kannen vor zu weitgehender Verdünnung durch Regenwasser zu schützen. Wir finden ähnliche Schutzvorrichtungen in der Blütenregion mancher Pflanzen (Ombrophobie). Honig wird am Ring und an der Unterseite des Deckels ausgeschieden und dient zusammen mit der leuchtenden Farbe der Kannen als Lockmittel. Die Angabe, daß der Deckel von Nepentheskannen sich selbsttätig schließe, um gefangene Insekten am Entkommen zu hindern, ist der allzu kühnen Phantasie populärer Schriftsteller entsprossen. Die Natur hat viel gründlichere Mittel, um einmal gefangene Tiere festzuhalten. Das wichtigste ist die glatte, drüsenlose Gleitzone, welche sich im Inneren der Kannen, unterhalb der Mündung befindet und deren Glätte durch einen Wachsüberzug erhöht wird. Es verdient erwähnt zu werden, wie die Gleitzone entstanden ist. Nach Haberlandt und Bobisut sind jene halbmondförmig nach unten gerichteten Vorsprünge, an welchen kein Insektenfuß Halt findet, nichts anderes als umgewandelte Schließzellen von Spaltöffnungen, welche natürlich gleichzeitig die Fähigkeit des Oeffnens und Schließens verloren haben (Fig. 11). Ein höchst wunderbarer Funktionswechsel im Interesse der Karnivorie! An der Basis der Kannen, im Innern derselben, stehen zahlreiche Digestionsdrüsen, welche fortwährend ein Sekret ausscheiden, das sich am Boden der Kanne sammelt, durch Benetzung die gefangenen Tiere unbehilflich macht und, wenn es im Uebermaß produziert wird, wieder resorbiert werden kann.

Wie schon ein Blick auf die in Gewächshäusern kultivierten Nepenthesarten lehrt, sind die Fallen oft recht stattliche Gebilde. Die bedeutendste Größe erreichen jene von

Nepenthes Rajah, einer in Borneo heimischen Art (25 bis 30 cm lang und ca. 12 cm breit). Sie sind so geräumig, daß, wie Hooker sagt, kleine Wirbeltiere in ihrem Kanneninhalt ertrinken können.

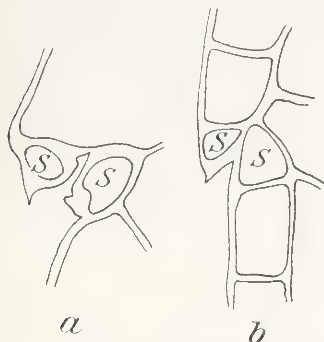


Fig. 11. Spaltöffnungen in zwei verschiedenen Stadien der Umwandlung, in der Gleitzone von Nepenthes rafflesiana. Nach Bobisut.

Wie oben von Sarraceniafallen mitgeteilt wurde, so sind auch die Nepentheskannen, wegen der oft großen Menge von Insekten, welche sich in ihrem Innern ansammeln, das Ziel insektenfressender Tiere. Man darf daher vielleicht die beiden an der Unterseite des Deckels sitzenden kräftigen Dornen, wie sie bei Nepenthes bicalcarata ausgebildet werden, als ein Mittel zur Fernhaltung solcher „unberufenen Gäste" auffassen. In der Tat werden die Kannen dieser Art in der Regel von solchen Tieren verschont.

Als letzte Gruppe von Karnivoren wären jene zu betrachten, welche, wie oben erwähnt, aktive mechanische Arbeit leisten, um die Beute festzuhalten und dadurch eine dem tierischen Organismus fast gleiche Beweglichkeit an den Tag legen. Es gehören hierher Drosera, Dionaea und Aldrovandia, sämtlich einer Familie, den Droseraceen, angehörig.

Drosera, etwa 100 Arten, über die ganze Erde verbreitet, mit Ausnahme der arktischen Zonen und der Inseln Polynesiens, besonders häufig in Australien südlich des Wendekreises und am Kap, wo überaus große, zierliche und merkwürdig gestaltete Formen vorkommen. Sämtliche sind Moorbewohner. Bei aller Verschiedenheit im Habitus herrscht große Uebereinstimmung hinsichtlich der Fangorgane. Ueberall sind die Blätter mit Tentakeln besetzt, an deren Spitze je ein Drüsenkopf sitzt. Die leuchtend roten Tentakeln und die wasserhellen Tropfen, welche von den Drüsen ausgeschieden werden, dienen als Lockmittel. In der Blütenbiologie haben sie ihr Seitenstück in den imitierten Nectarien, z. B. bei Parnassia palustris.

Hat sich ein Insekt auf der tentakelbesetzten Blattfläche niedergelassen und sucht sich von der ihm anhaftenden klebrigen Masse zu befreien, so wird dieser Reiz nach den benachbarten Tentakeln fortgepflanzt und nun stürzen sich auch diese auf das Opfer. (Bei manchen Droseraarten, z. B. Drosera longifolia, soll es sogar vorkommen, daß sich mehrere Blätter gleichzeitig an der Vergewaltigung eines Tieres beteiligen, was voraussetzt, daß in diesem Fall der Reiz von einem Blatt auf das andere fortgepflanzt wird.) Zum Schluß findet eine handmuschelförmige Einkrümmung der ganzen Blattfläche oder eines Teiles derselben statt, womit das Schicksal der Beute besiegelt ist (Fig. 12). (Sehr bedeutend ist der Anteil der Blattfläche an der Ergreifung der Beute bei jenen Droseraarten, deren Blätter langgestreckt bis lineal sind, z. B. Drosera capensis, wo das mit Tentakeln besetzte Blatt im ungereizten Zustand gerade-

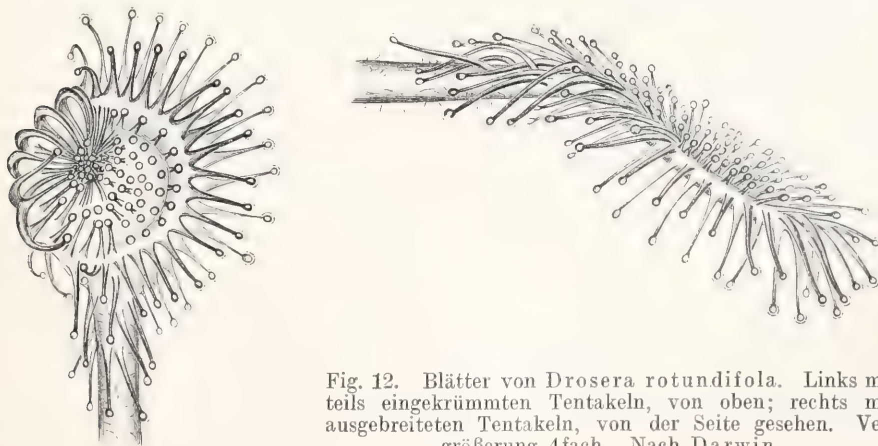


Fig. 12. Blätter von Drosera rotundifola. Links mit teils eingekrümmten Tentakeln, von oben; rechts mit ausgebreiteten Tentakeln, von der Seite gesehen. Vergrößerung 4fach. Nach Darwin.

gestreckt ist, gereizt dagegen eine Schlinge bildet, welche die Beute vollkommen umklammert [Fig. 13]).

Die Leistungsfähigkeit der Tentakeln wird dadurch erhöht, daß die flächenständigen ihren Drüsenkopf an der Spitze median, die randständigen dagegen seitlich, und zwar an der der Blattfläche zugewendeten Seite haben; außerdem sind letztere oft mehr als doppelt solang wie die flächenständigen und auf diese Weise befähigt, einen großen Bogen zu beschreiben, wenn es gilt ein in der Mitte des Blattes befindliches Insekt zu überwältigen. Die Droseratentakeln vereinigen viele Funktionen in sich: sie nehmen den Berührungsreiz auf, sie scheiden zähen Schleim aus — der zum Festhalten dient — sie erzeugen ein Enzym, welches den Tierkörper auflöst, sowie gleichzeitig eine fäulniswidrige Säure, und endlich absorbieren sie den Verdauungsbrei. Demgemäß sind sie auch nach verschiedenen Richtungen hin reizempfindlich: nämlich für Kontakt- und chemischen Reiz, wobei ähnliche Beziehungen bestehen wie bei Pinguicula, wo der Kontaktreiz nur den ersten Anstoß gibt zu einer Reizbewegung, welche ihre volle Höhe erst auf einen gleichzeitig wirkenden chemischen Reiz hin erreicht. Bei aller Aehnlichkeit mit Drosophyllum besitzen die Tentakeln von Drosera entsprechend der erweiterten Funktion eine besondere Eigentümlichkeit, nämlich Fühltüpfel an der Außenwand der Drüsenzellen, deren spezielle Aufgabe ist, den Stoßreiz zu perzipieren und die demgemäß durchaus den Fühltüpfeln der Ranken an die Seite gestellt werden können. (Bei Drosophyllum, deren Tentakeln unbeweglich sind, ist die Außenwand der Drüsenzellen gleichmäßig verdickt!)



Fig. 13. Drosera capensis. Blatt eine Fliege umklammernd. Nach Wagner.

Im Gegensatz zum Stoßreiz, der dann am kräftigsten wirkt, wenn er wiederholt, d. h. intermittierend angreift, bedarf die durch chemischen Reiz veranlaßte Bewegung minimaler Mengen; so genügt schon eine Spur, z. B. 0,0004 mg Ammonsulfat, um die Tentakeln zur Krümmung zu veranlassen.

Merkwürdig — aber biologisch wahrscheinlich bedeutungslos — ist, daß wie schon Darwin fand und später Benecke bestätigte — schwache Erwärmung die gleichen Folgen hat, wie Stoßreiz, d. h. die Droseratentakeln sind auch thermonastisch reizbar. Daß aber, wie Correns fand, diese thermonastische Reizbarkeit durch Ernährung mit kalkhaltigem Wasser lahm gelegt wird, das scheint zu beweisen, wie sehr sich Drosera an das kalkarme Substrat seines natürlichen Standorts (Hochmoor) gewöhnt hat (s. o.).

Dem entsprechend scheinen die Wurzeln der Droseren — nach den Untersuchungen von Heinricher — mehr auf Wasser aufnahme als auf Ausnutzung des Bodens auf Salze eingerichtet zu sein. Wenigstens fällt auf, daß die meisten Droseren wenig verzweigte Wurzeln besitzen. Der gewöhnliche Standort der Drosera rotundifolia — Sphagnumrasen — bietet ja auch in der Regel ein Uebermaß von Wasser, dagegen keinerlei Salze dar.

Dionaea, eine Art in Karolina. Dionaea muscipula, die bekannte „Fliegenfalle", ist diejenige Pflanze, deren Karnivorie zuerst (1769) wissenschaftlich erkannt wurde (s. o.). Sie ersetzt durch Schnelligkeit, was ihr an anderen Mitteln, Insekten zu fangen, abgeht. Die Blätter sind zu einer grundständigen Rosette angeordnet und im ungereizten Zustand flach ausgebreitet. Der vordere Teil des Blattes ist als zweiklappige Falle ausgebildet. Auch der untere Teil des Blattes ist reizbar und schließt sich, gereizt, zu einer Röhre zusammen, welche aber dem gefangenen Tier den Austritt nach der „Klappe" erlaubt. Nur auf der letzteren befinden sich Verdauungsdrüsen, welche im Bau den sitzenden Drüsen von Drosophyllum entsprechen. Der Reizvorgang spielt sich folgendermaßen ab: Auf jeder Klappenhälfte befinden sich drei gegen Kontakt überaus empfindliche Borsten, die, wenn sie berührt werden, den Reiz nach den Klappen fortleiten (Fig. 14). Die Folge ist,

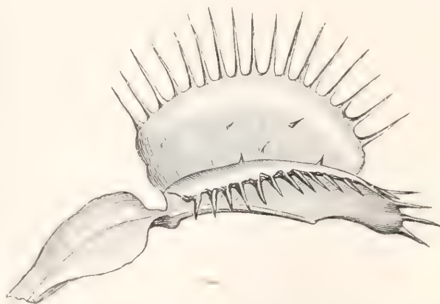


Fig. 14. Ein Blatt der Venusfliegenfalle (Dionaea muscipula). Der schraffierte Teil der Innenfläche dicht mit Verdauungsdrüsen besetzt. Vergrößerung 4fach. Nach Darwin.

daß sich die beiden Klappen (entlang dem Mittelnerv) fast augenblicklich schließen,

wobei die Randzähne wie Finger gefalteter Hände ineinandergreifen.

Jene Fühlborsten sind nach Haberlandts Untersuchungen überaus reaktionsfähige Sinnesorgane. Der Hauptteil wirkt als Stimulator, der, sowie er zur Seite gebogen wird, die zarten Gelenkzellen (an der Basis des Stimulators) zerrt und biegt, was der plasmatische Inhalt dieser Zellen als Reiz empfindet. Biologisch wichtig ist, daß nur ein seitlich wirkender Stoß die Reizbewegung auslöst, z. B. auch ein seitlich auftreffender Wasserstrahl, nicht aber ein von oben auffallender Regentropfen.

Außer mittels der Fühlborsten ist das Dionaeablatt noch auf andere Weise reizbar, nämlich durch stärkeren Druck oder Reibung der Klappen oder durch Auflegung verdaulicher Körper, wobei es sich dann natürlich um einen chemischen Reiz handelt.

An der Schließbewegung selbst können mehrere Stadien beobachtet werden. Zuerst bilden die beiden Klappen noch eine flache Höhlung. Erst wenn auch der chemische Reiz zu wirken beginnt, pressen sich die beiden Klappen so eng aneinander, daß die Beute vollkommen zerquetscht wird, was einen recht beträchtlichen Energieaufwand voraussetzt. Von den Verdauungsdrüsen ausgeschiedene Ameisensäure wirkt gleichzeitig fäulniswidrig. Man könnte versucht sein anzunehmen, daß ein Apparat, der so sicher und prompt wirkt, wie die Dionaeatierfalle, auch überaus leistungsfähig hinsichtlich der zu verdauenden Tierbeute sei. Dies ist aber merkwürdigerweise nicht der Fall. Zwar verzehrt die Dionaea in der Regel größere Tiere — kleinere entkommen leicht zwischen den Randzähnen, wenn die Schließbewegung begonnen hat —; aber trotz der oft gewaltigen Menge von Verdauungssekret, die erzeugt wird, nimmt die Verdauungsarbeit ziemlich lange Zeit in Anspruch, und die Klappen sind dann häufig so erschöpft, daß sie ihre Reizbarkeit erst sehr langsam — wenn überhaupt — wiedererlangen. In der Regel sterben die Dionaeafallen schon nach zwei- bis dreimaliger Fütterung ab und räumen das Feld jüngeren leistungsfähigeren Blättern.

Aldrovandia, eine Art, in Europa, Bengalen bis Queensland. Aldrovandia vesiculosa wurde von Goebel geradezu als eine im Wasser lebende und dementsprechend vereinfachte Dionaea bezeichnet. An Utricularia erinnert Aldrovandia durch ihre Wurzellosigkeit, durch die im höheren Alter in der Regel geschlossenen und dann wie Blasen aussehenden Fallen, sowie durch ihren ganzen Habitus. Auch Winterknospen (Hibernacula) bildet sie, wie Utricularia und andere schwimmende Wasserpflanzen, meist aber nur in kälterem Klima. Die zu Fallen umgewandelten Blätter stehen in Quirlen (zu 8 bis 9); jede Falle ist von borstenförmigen Zipfeln umgeben. Im ungereizten Zustand schließen die Klappenhälften einen Winkel von ca. 60° ein (Fig. 15).

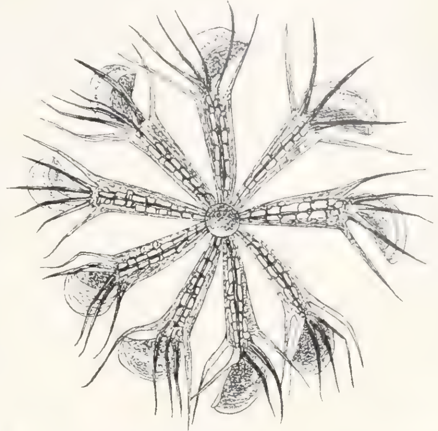


Fig. 15. Blattquirl von Aldrovandia. Nach Fenner.

An jeder Klappe sind (nach Fenner) vier Zonen zu unterscheiden: Randzone mit spitzen Borsten besetzt; Drüsenzone mit schleimabsondernden, vierarmigen Drüsen, drüsenlose Zone, und eine innerste mit Digestionsdrüsen und Fühlborsten besetzte Zone. Die letzte ist konkav gewölbt, die zweite und dritte Zone bilden eine Ebene. Die Fühlborsten sind zwar etwas einfacher gebaut als bei Dionaea, wirken aber in genau gleicher Weise (mit Stimulator und Gelenkzellen). Der Verschluß der Klappen erfolgt langsamer (als bei Dionaea) und mehr ruckweise, offenbar wiederholter Reizung der Fühlborsten entsprechend. Ist er beendet, so pressen sich die Klappen dicht aneinander. Gleichzeitig treten die Verdauungsdrüsen in Tätigkeit und — was eine besondere Eigentümlichkeit von Aldrovandia ist — wird eine Luftblase ausgeschieden, deren Aufgabe (nach Fenner) ist, den bei der Auflösung des Tieres entstandenen Verdauungssaft dorthin zu drängen, wo die meisten absorbierenden Drüsen sitzen, d. h. an die Grenze der dritten und vierten Zone. Angeblich ersparen sich dadurch die schwächeren Aldrovandiaklappen jenen großen Energieaufwand, welchen Dionaea nötig hat, um das Verdauungsprodukt mit den Absorptionsdrüsen in möglichst innige Berührung zu bringen. Ist schon die Verdauungsleistung der Dionaea mäßig, so kann die der Aldrovandia als gering bezeichnet werden. Die Aldrovandiafallen verdauen nur einmal und sterben dann ab. Die große Menge

der vorhandenen und am Sproßende sich stets neubildenden Fallen sorgt aber stets für Ersatz, so daß die Kurzlebigkeit der Fallen kaum als Mangel empfunden werden dürfte.

Einrichtungen zum Verdauen der Beute. Es wäre nun noch zu erläutern, wie im einzelnen die Verdauung der gefangenen Tiere vonstatten geht. Auch die Todesart ist in den verschiedenen Typen von Fallen nicht die gleiche: An Erschöpfung gehen zugrunde die von Drosophyllum, Drosera, Pinguicula, und Byblis gefangenen Tiere, wobei Verstopfung der Tracheenendigungen durch Schleim das Ende beschleunigen mag. Der Ertrinkungstod harrt der Tiere in den Fallen von Sarracenia, Cephalotus, Nepenthes und anderen offenen Kesselfallen. Nach Clautriau enthält die von diesen Fallen ausgeschiedene Flüssigkeit eine Substanz, welche die Benetzung des sonst schwer benetzbaren Insektenkörpers befördert. Erstickungstod ist das Schicksal jener Tiere, welche in die Fallen von Utricularia, Genlisea, Dionaea und Aldrovandia geraten sind, wobei der hier ausgeschiedene die Tracheenendigungen verstopfende Schleim vermutlich eine bedeutende Rolle spielt.

Der Verdauungsvorgang selbst zeigt gleichfalls eine Abstufung in bezug auf Vollkommenheit:

A. Insektivore ohne verdauende Enzyme: Sarracenia scheidet kein Verdauungsenzym aus; desgleichen Darlingtonia. Beide stehen also auf einer tiefen Stufe der Karnivorie. Es ist aber nachgewiesen, daß die Kannen dieser Pflanzen Wasser und darin gelöste Stoffe zu absorbieren vermögen. Diese Pflanzen überlassen es also den natürlichen Zersetzungsvorgängen, hochmolekulare Verbindungen in einfachere — leicht absorbierbare — Zerfallsprodukte überzuführen und sich dann von diesen zu ernähren[1]). Diese Form der Karnivorie unterscheidet sich kaum von jener Fähigkeit der Absorption von Wasser und darin gelösten Salzen, welche die epiphytischen Bromeliaceen (Tillandsia, Vriesea) in den Stand setzt, ihre extrem atmosphärische Lebensweise zu führen. Wenn wir in Betracht ziehen, daß jene Zisternen oft zahlreiche Tierleichen enthalten, deren Zerfallsprodukte z. T. auch absorbiert werden, so wären jene Epiphyten gleichfalls den einfachst organisierten Karnivoren zuzuzählen. Vielleicht hängt damit die oft leuchtend rote Farbe der Zisternenbromeliaceen zusammen (Insektenanlockung)?

Die Gattung Cephalotus schließt sich Sarracenia an, stellt aber insofern einen geförderten Zustand dar, als hier die Zersetzung der Beute durch Ausschluß der gewöhnlichen Fäulnisbakterien in bestimmte Bahnen gelenkt zu sein scheint.

Die Cephalotuskannen scheiden nämlich einen Stoff (nach Goebel keine Säure!) aus, welcher die Fäulnis der Tierleichen hindert und nur ganz bestimmte Mikroorganismen aufkommen läßt. Ein proteolytisches Enzym wird auch hier nicht gebildet, vielmehr überläßt die Pflanze den Abbau der tierischen Stoffe ganz jenen Mikroorganismen. Uebrigens bestehen hinsichtlich Sarracenia und Cephalotus auch abweichende Ansichten, so daß die Frage bezüglich der Unfähigkeit jener Pflanzen, proteolytische Enzyme zu bilden, noch nicht vollkommen geklärt ist.

B. Insektivore mit verdauenden Enzymen. Hierher alle übrigen Typen, wobei allerdings der Grad der Enzymproduktion zwischen weiten Grenzen schwankt. Sehr gering ist dieselbe bei Pinguicula, weshalb diese Pflanze auch nur sehr kleine Tiere verdauen kann. Man hat beobachtet, daß die gereizten Drüsen außer Schleim auch ein sauer reagierendes Enzym ausscheiden, ferner daß Lecithin von den Drüsen aufgenommen wird, womit wahrscheinlich das Auftreten von Fettkugeln in den Drüsen in Zusammenhang steht. Nach Löw und Aso ist der die Fäulnis der Tierkörper verhindernde Stoff Benzoesäure.

Bei Utricularia konnte die Ausscheidung eines peptonisierenden Enzyms erst kürzlich mit Sicherheit nachgewiesen werden (Lützelburg). Allerdings war schon früher bekannt, daß nach Fütterungen mit Lecithin in den die Blasen auskleidenden Sternhaaren Fettkugeln auftreten, was zweifellos auf Karnivorie hinweist. Auch hier ist der antiseptische Stoff Benzoesäure. Die Anwesenheit dieser Säure bedingt auch die verschiedene Farbe vor (rot) oder nach (blau) dem Verdauungsprozeß. Die Blasen enthalten nämlich Anthocyan, das durch Benzoesäure rote, durch die basischen Abbauprodukte blaue Färbung annimmt. Auf diese Weise ist es schon äußerlich möglich zu erkennen, ob eine Utriculariablase schon Tiere verzehrt hat oder nicht.

Für Genlisea ist die Ausscheidung eines peptonisierenden Enzyms zwar noch nicht nachgewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich. Zweifellos besteht dieselbe bei Drosophyllum, Drosera, Dionaea und Aldrovandia, und zwar unter gleichzeitiger Bildung von antiseptisch wirkender Ameisen-

[1]) Nach Fenner geschieht die Aufnahme der organischen Verbindungen in der untersten haar- und drüsenlosen Zone; wenigstens sollen in den Epidermiszellen dieser Zone Trübungen, — welche auf Verdauungstätigkeit schließen lassen — zu beobachten sein.

säure[1]). Nepenthes war lange Zeit der Gegenstand erregter Diskussion, bis durch Goebel und Vines als sicher nachgewiesen werden konnte, daß auch hier peptonisierende Enzyme gebildet werden. Allerdings ist die Menge derselben sehr verschieden groß, je nachdem ob es sich um schwächliche oder sehr lebenskräftige Pflanzen handelt. In den Kannen der ersteren ist die Verdauungsflüssigkeit neutral, so daß sich reichlich Mikroorganismen an den Tierleichen entwickeln können. Lebenskräftige Kannen dagegen enthalten eine stark sauer und lebhaft verdauende Flüssigkeit, in welcher Mikroorganismen nicht aufkommen. Kräftige aber noch geschlossene Kannen enthalten eine neutrale Flüssigkeit; es genügt aber (nach Clautriau) die Kannen nur zu schütteln oder Glassplitter hinein zu werfen, um die Säurebildung zu veranlassen. Auch kann durch künstlichen Zusatz von Säure die Enzymbildung angeregt werden. In der Natur wird das erste in die Kanne fallende Insekt den Anstoß zur Säureausscheidung und damit zur Enzymerzeugung geben. Freilich kommt es vor, daß bei Ueberfütterung der Kannen die Säure nicht ausreicht (sie wird durch basische Zerfallsprodukte fortwährend neutralisiert) und dann wird die Entwickelung von Fäulnisbakterien nicht ausbleiben. Auf eine merkwürdige, aber sehr sinnreiche Abhängigkeit der Enzymsekretion von äußeren Umständen hat kürzlich Fenner aufmerksam gemacht. Danach ist Benetzung der Drüsen mit der Kannenflüssigkeit Vorbedingung zu lebhafter Sekretionstätigkeit. Dieser Fall tritt aber in der Natur stets ein, wenn benetzte — noch lebende — Insekten zu entkommen und an der Wand emporzukriechen suchen, wobei sie mit ihren benetzten Gliedmaßen die Drüsen berühren, oder wenn schon erstickte auf der Flüssigkeit schwimmende Insektenkörper — vielleicht vermöge der Kapillarwirkung — an die Kannenwände stoßen und so die dort befindlichen Drüsen reizen.

5. Gegenanpassungen von Tieren. Die Verdauungsvorgänge in den Nepentheskannen sind insofern besonders interessant, als es hier zu Gegenanpassungen von seiten gewisser Tiere gekommen ist. Ueber solche „enzymharte“ Bewohner von Nepentheskannen ist von Jensen aus Java berichtet worden. Diese Tiere, weit entfernt durch das Enzym geschädigt zu werden, machen ihre ganze Entwickelung in Nepentheskannen durch. Jensen zählt im ganzen 3 Fliegen-, 4 Mücken-, 1 Milben- und 1 Nematodenart auf, für welche dies zutrifft, und vergleicht diese Tiere mit Recht mit den Eingeweidewürmern höherer Tiere. Höchstwahrscheinlich schützen sie sich gegen die schädliche Wirkung des Kannenenzyms durch Ausscheidung eines Gegenfermentes.

[1]) Daß diese Säure allerdings nicht absolut sicher antiseptisch wirkt, scheint aus den neuesten Beobachtungen von G. Troili Petersson hervorzugehen, welche regelmäßig in den Drüsenköpfen von Drosera intermedia ein Bakterium (B. Droserae) fand.

6. Zweifelhafte Fälle von Karnivorie. Lange Zeit ist zu den Karnivoren auch die Gattung Roridula (2 Arten im Kapland) gerechnet worden. Die zu den Droseraceen gehörige Pflanze ist ähnlich wie Drosophyllum ausgerüstet. Die Fähigkeit Insekten, welche an den Drüsen hängen blieben zu verdauen, wird aber in neuester Zeit von Marloth für diese Gattung aufs entschiedenste bestritten. Noch weniger wohlbegründet ist die Karnivorie von Dischidia Rafflesiana, jener merkwürdigen Asclepiadacee, in deren Kannenblättern sich Wasser sammelt, das von hineinwachsenden Adventivwurzeln aufgenommen wird, ferner diejenige von Caltha dioneaefolia — einer magellanischen Ranunculacee, deren Blätter allerdings an Dionaea erinnern, aber durchaus unbeweglich sind —, endlich die von Frullaniaarten, in deren Amphigastrien wohl zufällig kleine Tiere den Tod finden. In all diesen Fällen handelt es sich eigentlich nur um Vermutungen, denen keinerlei spezielle Untersuchungen zugrunde liegen.

Dagegen kann wirklich von Karnivorie die Rede sein bei zwei Pilzen, nämlich Arthrobotrys oligospora, deren Mycel (nach Zopf) Schlingen ausbildet, in welchen sich Nemathoden (Anguillulaarten) fangen (das Mycel dringt schließlich in die durch Erschöpfung verendeten Tiere ein und nährt sich von ihnen) und Zoophagus insidians, der in stehendem Wasser teils frei, teils epiphytisch auf Cladophoraarten lebt und, wie Sommersdorf beobachtet haben will, Rotatorien zu Opfern ausersehen hat, die er mittels einer von ihm ausgeschiedenen klebrigen Substanz fängt und schließlich mittels Haustorien aufzehrt. In allen diesen Fällen dürfte es sich aber selbst dann, wenn Karnivorie zweifellos nachgewiesen ist, doch mehr um zufällige Erscheinungen handeln, welche kaum mit jener hohen Anpassung echter Karnivoren verglichen werden kann.

Literatur. *Die wichtigsten grundlegenden Werke über karnivore Pflanzen sind:* **Darwin**, *Insectivorous plants*, 1874. — **Goebel**, *Insektivoren in Pflanzenbiologische Schilderungen*, 2, 1891. — *Eine sehr gute, kurzgefaßte, aber fast erschöpfende und anregende Behandlung des Themas hat kürzlich* **Wagner**, *Die fleischfressenden Pflanzen (1911) in Band* 344 *der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“ gegeben.*

F. W. Neger.

Inselberge.

Früher wurden als „Inselberge“ die sogenannten „Zeugenberge“ (vgl. den Artikel „Atmosphäre. Geologische Bedeutung“) bezeichnet. Heute hat das Wort eine etwas andere Bedeutung, indem man darunter unvermittelt aus Ebenen aufragende Berge versteht, welche in abflußlosen Gebieten (Kalahari, Kordofan usw.) vorkommen und die Reste eines unter Sand und Verwitterungsschutt begrabenen Gebirges darstellen.

Insolation.

1. Einleitung. 2. Wirkung der Insolation. 3. Begünstigende Faktoren der Insolation. 4. Regionale Verbreitung. 5. Erscheinungen der Insolationswirkung.

1. Einleitung. Unter Insolation versteht der Geologe die Besonnung der Gesteine, die unter gewissen Bedingungen eine mechanische Zerstörung veranlassen. Genau genommen ist die erhöhte Wärme allein nicht imstande, solche Zerstörungen zu bewirken, vielmehr sind die Temperaturschwankungen der entscheidende Faktor.

2. Wirkung der Insolation. Bei der Bestrahlung durch die Sonne erhitzen sich in heißen Ländern morgens die Gesteine bis auf 50 bis 80°, dehnen sich aus und bewirken beim Beginnen der Erwärmung oft ein lautes Klingen. Bekannt ist diese Erscheinung an den Memnonssäulen. Die Oberfläche des Gesteins dehnt sich aus; da es aber ein schlechter Wärmeleiter ist, so kommt es zu Spannungen zwischen der warmen Oberfläche und dem kalten Innern. In der Nacht kühlt sich die Oberfläche durch Ausstrahlung aber oft bis unter Null ab und nunmehr kommt es aufs neue zu Spannungen. Die oberflächliche Schicht wird am Morgen zu weit, am Abend zu eng. Ferner ist wichtig der verschiedene Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Mineralien und die verschiedene spezifische Wärme. Dunkle Mineralien erhitzen sich stärker als helle, rauhe schneller als glatte spiegelnde. Neben dieser lediglich die Temperatur beeinflussenden Einwirkung können aber auch mancherlei Nebenwirkungen eintreten. Dazu gehört einmal eine gesteigerte Verdunstung und Austrocknung. Im Anschluß daran kann es zu Effloreszenzen von in der Bergfeuchtigkeit gelösten Salzen kommen. Bei Abkühlung unter Null Grad aber tritt der Spaltenfrost in Erscheinung. Der Hinweis auf die durch Insolation hervorgerufenen Begleiterscheinungen ist notwendig, da sie die Erklärung der reinen Insolationswirkungen erschweren.

3. Begünstigende Faktoren sind Trockenheit der Luft und Wolkenlosigkeit des Himmels, lange Dauer des Sonnenscheins und steiler Einfall der Strahlen, schließlich bedeutende Höhenlage wegen der Verminderung der Absorption von Sonnenstrahlen mit der Höhe.

4. Regionale Verbreitung. Entsprechend dem Charakter der begünstigenden Faktoren ist die Insolationswirkung hauptsächlich in den Trockengebieten, Hochgebirgen und Hochplateaus der heißen Zone zu finden. In den Hochgebirgen der gemäßigten Zone und in den Polargebieten ist die mechanische Verwitterung enorm. Es ist aber schwer zu sagen, in wieweit die andauernde Bestrahlung der Felsen durch die Sonne und der darauf folgende Frost im Schatten allein wirken oder ob der Spaltenfrost — namentlich bei Anwesenheit von Schneeschmelzwasser — die entscheidende Rolle spielt. Hinsichtlich der polaren Insolation sei auf Meinardus hingewiesen (Bd. 3 der Deutschen Südpolarexpedition).

5. Erscheinungen der Insolationswirkung. Die verschiedensten Gesteine, namentlich aber die verschiedenfarbigen grobkristallinen zeigen feines Abschuppen, Abplatzen millimeterdünner bis fußdicker Schalen, die zur Entstehung von runden Blöcken, Buckeln und oft Hunderte von Metern hohen glatten Wänden führen können. Die abgestürzten Schalen bilden dann oft eine Böschung aus groben Trümmern rund um die Berge. In anderen Fällen springen große Blöcke quer durch. Aber auch die kleineren Gesteinsstücke können zerplatzen, und zwar springen kleine napfförmige Stücke aus oder die Stücke erhalten Quersprünge. Auch meinen manche Forscher, daß dreikantige Stücke entständen und Anlaß zu der Ausbildung der Dreikantner gäben.

Während die beschriebenen Zerstörungsformen bei dichten bis groben kristallinen Gesteinen sich finden, ist der Zerfall in einen Grus aus zerplatzten, verschieden gefärbten Kristallen auf die groben kristallinen bunten Gesteine beschränkt. Solchen Zerfall pflegen namentlich Granite aufzuweisen.

Während manche Beobachter die Spannungen zwischen Oberfläche und Innerem für genügend halten, um ein Zerspringen der Gesteine zu veranlassen, meint Pechuel-Lösche, daß die auf das 60° bis 80° heiße Gestein fallenden, 20° besitzenden Regen erst die schnelle Abkühlung bewirkten, die für ein Zerspringen notwendig sei. Neuerdings meint J. Walther, daß ein Zerplatzen der kleinen Gesteinsstücke nur dann eintrete, wenn sie noch bergfeucht seien und schnell austrockneten. Auch weist er auf das rasche Auskristallisieren von Salzen, die in der Bergfeuchtigkeit gelöst seien, als spren-

genden Faktor hin. Wenn aber auch J. Walther recht haben sollte mit der Behauptung, die Gesteine veränderten morgens und abends so allmählich ihre Temperatur, daß ein Zerspringen nicht eintrete, so weist das zweifellos vorhandene Klingen der Gesteine morgens und abends doch auf recht kräftige Spannungen hin. Damit stimmt überein, daß Hardwig in der Atakama in 5 Stunden eine Erwärmung von 49° beobachtete. Auf sonstige Nebenwirkungen der Insolation infolge des Austrocknens, wie z. B. Effloreszenzen, Entstehung von Spalten, Schlammschalen u. a. m. im Boden kann hier nicht eingegangen werden.

Literatur. ***Fraas,*** *Aus dem Orient. Stuttgart 1867.* — ***Hardwig,*** *Journal Geogr. Soc. 1877, S. 252.* — ***Pechuel-Lösche,*** *Aus dem Hereroland. Ausland 1884. S. 425.* — ***L. Schultze,*** *Aus dem Namaland und Kalahari. S. 67 bis 70. Jena 1907.* — ***J. Walther,*** *Die Denudation in der Wüste. Leipzig 1890.* — ***Derselbe,*** *Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. Jena 1893/94.* — ***Derselbe,*** *Das Gesetz der Wüstenbildung in Gegenwart und Vorzeit. Leipzig 1912.*

S. Passarge.

Intrusivgesteine.

Eruptivgesteine, welche in plattenförmiger Gestalt zwischen die Schichten eingedrungen sind, werden als Intrusivlager bezeichnet. Gleichbedeutend mit „Lagergang“. Ein Gegenstück dazu bilden die „Effusivgesteine“, d. h. Gesteine eruptiven Ursprungs, welche sich auf der Erdoberfläche ergossen haben. Gleichbedeutend mit „Ergußgestein“. Vgl. den Artikel „Lagerungsform der Gesteine“.

Ionen.

1. Begriffsbestimmung. Ladung der Ionen. Elektroaffinität und Entladungsspannung. 2. Methoden zur Messung der Konzentration der Ionen. 3. Physikalische und chemische Eigenschaften. 4. Hydratation der Ionen.

1. Begriffsbestimmung.[1] **Ladung der Ionen. Elektroaffinität und Entladungsspannung.** Als Ionen bezeichnete Faraday die Spaltstücke, in welche nach seiner Auffassung der Elektrolyse die elektrolytisch d. h. unter Zersetzung leitenden Stoffe beim Stromdurchgange zerlegt werden. In dem Artikel „Dissoziation. Elektrolytische Dissoziation“ ist gezeigt worden, welche Gründe zu der Erkenntnis geführt haben, daß die Ionen im Inneren des elektrolytischen Leiters nicht erst beim Stromdurchgange aus ihrem Molekularverbande getrennt werden, sondern daß sie als „freie Ionen“ auch ohne Stromdurchgang in der Lösung eines Elektrolyten vorhanden sind. Die Ionen sind als Stoffe besonderer Art anzusehen; sie zeigen weder die Eigenschaften der freien Elemente noch der im Molekülverbande gehaltenen: Silber-Ion und Jod-Ion verhalten sich physikalisch und chemisch anders als die Elemente Silber und Jod und anders als das Jodsilber-Molekül. Das besondere Verhalten der Stoffe als Ionen muß darauf zurückgeführt werden, daß sie Träger elektrischer Ladungen sind. Sie erweisen sich als solche dadurch, daß sie bei Stromdurchgang je nach dem Sinne ihrer Ladung als Kationen zur negativen Elektrode, der Kathode bzw. als Anionen zur positiven Elektrode, der Anode, wandern. Die Neigung der Ionen, positive oder negative Ladung anzunehmen, steht in engster Beziehung zu ihrem chemischen Verhalten. Wie wir von einer chemischen Affinität der Elemente gegenüber bestimmten anderen Elementen sprechen können, so auch von der Affinität der Elemente zur positiven bezw. negativen Elektrizität (die bei elektrochemischen Betrachtungen als gleichberechtigt behandelt werden können). Die Elemente von ausgesprochen metallischem Charakter verhalten sich, als ob sie eine Verwandtschaft zur positiven Elektrizität, diejenigen von mehr metalloidem zur negativen Elektrizität hätten. Die einfachen elementaren Kationen werden demnach von Wasserstoff und den Metallen gebildet, die einfachen elementaren Anionen von den Halogenen und den Elementen der Schwefelgruppe. Quantitativer Untersuchung zugänglich sind die Fragen a) nach der Elektrizitätsmenge, die von einem Atom der verschiedenen Elemente gebunden werden kann, b) nach der Stärke dieser Bindung.

Die Beantwortung der ersten Frage ergibt sich aus dem Faradayschen Gesetz: Beim Durchgang durch verschiedene Elektrolyte scheidet der Strom die Elemente in solchen Mengen ab, die chemisch gleichwertig oder äquivalent sind. Die Wertigkeit oder Valenz eines chemischen Atoms gibt an, mit wieviel Atomen Wasserstoff es sich verbinden bezw. wieviel solche Atome in Verbindungen es ersetzen kann. Durch das Faradaysche Gesetz erhält die Valenz eine weitere Bedeutung: sie stellt sich als Einheit dar nicht nur bei der Einwirkung eines Atoms auf andere Atome, sondern sie erscheint auch als Einheit bei dem Verhalten

[1] Im folgenden werden nur die Ionen in Lösungen besprochen; über die Ionen in gasförmigen Systemen sehe man den Artikel „Elektrizitätsleitung in Gasen“.

der Atome zur Elektrizität. Wie nämlich die Natur eines chemischen Atoms nur dafür in Frage kommt, ob es überhaupt mit Atomen dieses oder jenes Elementes eine Verbindung eingeht, wie dabei aber die Zahl der Atome nur von deren Wertigkeit bestimmt wird ..., so wird auch hier von der Natur des chemischen Atoms nur bestimmt, ob es mit positiver oder negativer Elektrizität sich verbindet, die Elektrizitätsmenge aber ist wieder nur bestimmt durch die Zahl der Valenzen des Atoms. Es erscheinen nun die hier in Betracht kommenden Tatsachenreihen rein chemischer und elektrochemischer Art unter vereinheitlichendem Gesichtspunkte, wenn wir annehmen, daß die Elektrizität ebenso wie die chemischen Elemente von atomistischer Struktur ist, daß es also außer den chemischen Atomen noch zwei Arten von einwertigen Atomen gibt, nämlich diejenige positive und diejenige negative Elektrizitätsmenge, welche sich mit einem einwertigen chemischen Atom oder mit jeder Valenz eines mehrwertigen verbinden können. Wir nennen sie das positive und das negative Elementarquantum oder, nach einem Vorschlage von Stoney das positive und negative Elektron.

Wie wir nun bei einem neuen Element zunächst das Atomgewicht zu ermitteln versuchen, indem wir bestimmen, welche Gewichtsmenge davon sich mit einem Gramm Wasserstoff oder der gleichwertigen — äquivalenten — Menge von Silber (107,93 g), Kupfer $\left(\frac{63,6}{2} = 31,8\ \text{g}\right)$ usw. verbindet, so ermitteln wir entsprechend hier diejenige Elektrizitätsmenge, welche sich mit eben dieser Anzahl von Grammen Wasserstoff, Silber oder Kupfer bei den elektrolytischen Erscheinungen verbunden findet. Wir wählen das Silber, dessen Abscheidung die am besten übereinstimmenden Resultate liefert. Die Elektrizitätsmenge 1 Coulomb (das ist 1 Amp. in 1 Sek.) scheidet 0,00118 g Silber ab. Das Atomgewicht Silber in Grammen (107,93 g) wird also abgeschieden durch $\frac{107,93}{0,00118} = 96540$ Coulomb. Man bezeichnet diese fundamentale elektrochemische Konstante mit dem Buchstaben F (Faraday). Sie stellt diejenige Elektrizitätsmenge dar, welche ein Aequivalentgewicht der verschiedenen Stoffe in Grammen abzuscheiden vermag.

Nun hat man aber in der kinetischen Gastheorie Wege gefunden, welche zur Kenntnis nicht nur der relativen Atomgewichte, sondern auch zu derjenigen der absoluten geführt haben, welche uns also die Atomgewichte nicht nur auf eines von ihnen als Einheit bezogen angeben lassen, sondern das Gewicht eines Atoms in Grammen kennen lehrten. Ein Atom Wasserstoff wiegt danach 10^{-21} mg, ein Atom eines Elementes mit dem relativen Atomgewicht A also $A . 10^{-12}$ mg. Wir sahen, daß 1 g Wasserstoff die Elektrizitätsmenge 96 540 Coul. bindet, 1 mg also 96,54 Coul. Demnach ein Atom Wasserstoff $96,54 . 10^{-21}$ = etwa 10^{-19} Coul. Dies ist das Elementarquantum der Elektrizität, das Elektron, die kleinste Elektrizitätsmenge, welche sich hat nachweisen lassen. Jede größere Elektrizitätsmenge ist — entsprechend der Auffassung von der atomistischen Struktur der Elektrizität — ein Vielfaches dieser Menge. Die Ionen sind also aufzufassen als Verbindungen der Elektrizitätsatome mit chemischen Atomen oder Atomenkomplexen, die nach denselben durch die Valenz der Atome bestimmten Verhältnissen erfolgen wie die Verbindungen der chemischen Atome untereinander.

Die zweite Frage, diejenige nach der Stärke der Bindung eines Elektrons an ein chemisches Atom, die Frage also nach der „Elektroaffinität" würde sich erledigen, wenn es gelänge, die Arbeit zu bestimmen, welche erforderlich ist, um einem Ion seine Ladung zu nehmen oder — da der eine Faktor der elektrischen Arbeit, die Elektrizitätsmenge nach dem Vorhergehenden konstant ist — wenn man die elektromotorische Kraft für die Elektrolyse bestimmen könnte, bei welcher die Ionen in ungeladene Atome von gleicher Konzentration übergehen. Es ist aber ersichtlich, daß bei der Ueberführung der Ionen in die festen Elemente oder freien Gase andere Größen sich der Elektroaffinität überlagern müssen. Hier wird nun die — wie es scheint, in der Mehrzahl der Fälle berechtigte — Annahme gemacht, daß die Zersetzungsspannungen oder die Entladungspotentiale der Ionen aus normaler d. i. ein Grammäquivalent der Ionen im Liter enthaltender Lösung der Elektroaffinität proportional sind. Eine Zusammenstellung der so gewonnenen Werte findet sich am Schlusse des Artikels „Potential. Elektrochemisches Potential".

2. Methoden zur Messung der Konzentration der Ionen. Zur Ermittelung der Ionenkonzentration dient eine Reihe prinzipiell verschiedener Methoden.

a) Direkte, d. h. Methoden, welche die Konzentration eines Ions oder beider Ionen liefern:

Elektrische Leitfähigkeit,
Katalytische Wirksamkeit,
Farbintensität,
Elektromotorische Kräfte.

b) Indirekte

α) Methoden, welche die Konzentration

der Ionen und Moleküle liefern, das sind alle osmotischen Methoden:

Messung des osmotischen Druckes,
Dampfdruckerniedrigung,
Gefrierpunkterniedrigung,
Siedepunkterhöhung.

β) Methoden, welche die Konzentration der undissoziierten Moleküle liefern:

Messung des Partialdrucks,
Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

Daß diese Methoden, insbesondere Leitfähigkeit und osmotische Methoden für verdünnte Lösungen zu gleichen Werten der Ionenkonzentration führten, bildete die Hauptstütze beim Ausbau der Dissoziationstheorie.

In dem Artikel „*Dissoziation. Elektrolytische Dissoziation*“ ist gezeigt worden, daß das Anwachsen der Dissoziation mit Zunahme des dissoziierenden Lösungsmittels, also mit steigender Verdünnung dem Gesetz der chemischen Massenwirkung unterliegt; man bezeichnet es in dieser Anwendung als *Ostwald*sches Verdünnungsgesetz. Die Gesetzmäßigkeit trifft jedoch nur für die wenig dissoziierten schwachen Elektrolyte zu; für die starken Elektrolyte ist der Fortschritt der Dissoziation mit steigender Verdünnung nicht durch die Konstante des Massenwirkungsgesetzes darstellbar. Die nähere Untersuchung dieses Verhaltens hat bisher noch zu keiner befriedigenden Deutung seiner Ursachen geführt. Die ausführliche Diskussion des vorhandenen Tatsachenmaterials durch *Drucker* läßt erkennen, daß die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Messungsresultate der Ionenkonzentration im allgemeinen zwar bis zu Konzentrationen von 0,1 normal übereinstimmen, daß aber bei starken Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz meist schon bei geringeren Konzentrationen nicht mehr erfüllt ist. In einem neueren, besonders sorgfältigen experimentellen Beitrag zu dem für die Theorie der Lösungen fundamentalen Problem zeigte F. *Flügel*, daß für bestimmte Lösungen auch in sehr großer Verdünnung Gefrierpunkterniedrigung und Leitfähigkeit Resultate für den Dissoziationsgrad ergeben, deren Abweichungen voneinander die möglichen Versuchsfehler überschreiten; daß aber auch für Lösungen bis zu 0,001 normal herab sich das Massenwirkungsgesetz als ungültig erweist sowohl für die aus den Gefrierpunktsmessungen als auch für die aus den Leitvermögen berechneten Konzentrationen.

3. Physikalische und chemische Eigenschaften. Die Dissoziationstheorie führt zu der Folgerung, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften verdünnter Salzlösungen nicht die Eigenschaften der unzersetzten Moleküle, sondern die der freien Ionen sind. So erweist sich die *Aenderung des Volumens* durch Salzzusatz als eine additive Eigenschaft der Ionen, ebenso das *molekulare Brechungsvermögen* der in verdünnter wässeriger Lösung befindlichen Salze. Weiter hat die Untersuchung der Lichtabsorption und Farbe ergeben, daß die *Absorptionsspektren* der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion identisch sind. Entsprechend zeigen Salze, die ein gleiches optisch aktives Ion enthalten, im Zustande völliger Dissoziation in äquivalenten Lösungen gleiches *Drehungsvermögen*.

Von fundamentaler Wichtigkeit namentlich für die analytische Chemie ist die Tatsache, daß auch die chemischen Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen die chemischen Eigenschaften der freien Ionen sind: es sind daher — wie *Ostwald* einmal anschaulich darlegt — nicht die analytischen Eigenschaften sämtlicher Salze, sondern nur die ihrer Ionen festzustellen. 50 Anionen und Kationen können miteinander 2500 Salze bilden, deren Verhalten festgestellt werden müßte, falls sie individuelle Reaktionen besäßen. Tatsächlich genügt aber die Kenntnis von 50 + 50 = 100 Reaktionen um sämtliche 2500 mögliche Fälle zu beherrschen. Wie aber die Ionen ihre charakteristischen Reaktionen verlieren, wenn sie in den Molekularverband mit dem entgegengesetzt geladenen Ion eintreten, so geschieht das auch, wenn sie Bestandteil eines zusammengesetzten — komplexen — Ions werden: Die für das Chlor-Ion charakteristische Reaktion mit Silber unterbleibt, wenn das Chlor-Ion mit Sauerstoff zur Bildung des komplexen Chlorat-Ions ClO_3 zusammentritt, welches wieder seine eigenen charakteristischen Reaktionen aufweist.

Ein besonderer Fall von Isomerie findet sich bei den Ionen dadurch, daß dasselbe Ion mit einer verschiedenen Anzahl elektrischer Ladung auftreten kann. Es ist damit ein völlig verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten verbunden, so beim Ferro- und Ferri-, $\overset{++}{Fe}$ und $\overset{+++}{Fe}$, dem Manganat- und Permanganat-Ion, MnO_4 und $\overline{MnO_4}$.

Als amphotere Elektrolyte bezeichnet man solche Stoffe, welche sich auf verschiedene Weise in Ionen spalten können. So kann z. B. Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ als Base dissoziieren nach dem Schema $\overset{++}{Pb} + 2OH$ resp. $Pb\overset{+}{O}H + OH$ oder als Säure $\overset{+}{H} + Pb\overline{O(OH)}$ resp. $2H + PbO_2$.

Endlich hat man noch den Fall einer besonderen Art von Ionen festgestellt, welche

sich bilden, wenn von einem elektrisch neutralen Molekül gleichzeitig ein positives und ein negatives Ion abgespalten wird; das zurückbleibende Molekül enthält dann freie — sich allerdings kompensierende — elektrische Ladungen. Man spricht in solchem Falle von Zwitterionen. Als ein Beispiel dafür sei das Methylorange genannt.

4. Hydratation der Ionen. Der Erörterung bedarf noch das Verhältnis der freien Ionen zu dem Lösungsmittel, in welchem sie sich befinden, die Frage, ob sie frei durch das Lösungsmittel hindurch sich bewegen oder eine festhaftende Hülle davon mit sich führen und im Wasser als Ionenhydrat sich bewegen. Für diese letztere Annahme spricht schon die von Kohlrausch gefundene Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für einwertige Ionen gleich ist und übereinstimmt mit dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers, so daß also dort wie hier eine Bewegung von Wasser gegen Wasser anzunehmen ist. Da sonach die Ionenreibung für die einwertigen Ionen gleich ist, so sollte man weiterhin annehmen, daß die Beweglichkeiten der Ionen mit wachsendem Atomvolumen abnehmen. Statt dessen fand man die auffallende Tatsache, daß in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs, in welcher die Atomvolumina steigen, die Beweglichkeiten zunehmen. Die Erklärung liegt nahe, eine in der angegebenen Reihenfolge sinkende Addition von Wassermolekülen anzunehmen, durch welche das Volumen von Ion + Wasserhülle so verändert wird, daß ein Sinken des Gesamtvolumens in obiger Reihenfolge stattfindet. Es sind von Nernst, Buchböck, Washburn Methoden angegeben worden, um zu einer Vorstellung über die von einem Ion addierte Anzahl von Wassermolekülen zu gelangen. Besonders bemerkenswert erscheint der von Riesenfeld und Reinhold eingeschlagene Weg. Die Bestimmung der Ueberführungszahl (vgl. den Artikel „Elektrolytische Leitfähigkeit") hat zu dem Ergebnis geführt, daß sie mit der Konzentration sich ändert. Dies wird darauf zurückgeführt, daß, je konzentrierter die Lösungen sind, desto mehr ein Mitführen von Lösungsmittel durch die Ionen sich bemerkbar machen muß. Aus der Aenderung der Ueberführungszahl mit der Konzentration läßt sich somit die Anzahl Mole Wasser berechnen, die beim Durchgange einer bestimmten Strommenge an die Anode oder Kathode transportiert werden.

Eine andere Betrachtung geht aus von der Formel von Stokes, welche sich bezieht auf die mit der konstanten Geschwindigkeit c erfolgende Bewegung einer Kugel vom Radius r in einer Flüssigkeit von der Zähigkeit η. Die durch die Reibung hervorgerufene Gegenkraft ist nach Stokes $6\pi\eta rc$. Für zwei verschiedene hydratisierte Ionen wäre also hiernach, da η als die innere Reibung des Wassers in beiden Fällen gleich zu setzen ist $6\pi\eta r_1c_1 = 6\pi\eta r_2c_2$. Ist das Atomvolumen der Ionen zu vernachlässigen gegen dasjenige der umgebenden Wasserhülle, so bedeuten r_1 und r_2 die Radien dieser Wasserhüllen und setzen wir für c die Ionenbeweglichkeit l, so ist $\frac{l_1}{l_2} = \frac{r_2}{r_1}$ und es besteht für die Anzahl der von einem Ion mitgeführten Wassermoleküle die Beziehung

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}$$

und daher

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{l_1^3}{l_2^3}$$

Kombiniert man diese Beziehung mit der vorhergehenden, über die Aenderung der Ueberführungszahl mit der Konzentration, so lassen sich die Anzahl Mole angeben, welche die Wasserhüllen der verschiedenen Ionen bilden. Es wurden so gefunden für die Kationen:

H(O); K(20); Ag(35); ½Cd, Cu(55); Na(70); Li(150);

für die Anionen:

OH(10); ½SO_4, J, Br, Cl(20); NO_3(25); ClO_3(35).

Es sei noch erwähnt, daß man nicht ohne Erfolg versucht hat, die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz durch die Hydratation ihrer Ionen zu erklären.

Daß auch in nichtwässerigen Ionisierungsmitteln Verbindungen der Ionen mit dem Lösungsmittel wahrscheinlich sind, darauf weist eine von Walden angegebene Beziehung, die gefunden wurde als die Leitfähigkeit desselben Elektrolyten in ca. 30 verschiedenen Lösungsmitteln und ebenso deren Fluidität gemessen wurde. Es zeigte sich, daß die Grenzwerte der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung proportionel den Reibungskoeffizienten bei derselben Temperatur waren $\Lambda\infty . \eta\infty$ = konst. =0,700 und daß Fluidität und elektrisches Leitvermögen durch die Temperatur in gleicher Weise beeinflußt werden. Walden nimmt als einfachste Deutung an, daß die wandernden Ionen mit einer größeren Anzahl Molekeln des Lösungsmittels assoziiert sind und nunmehr eine Reibung erfahren, die praktisch zusammenfällt mit der Reibung des Lösungsmittels.

Literatur. ***Sv. Arrhenius***, *Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1901.* — ***W. Ostwald***, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1909.* — ***W. Nernst***, *Theoretische Chemie,*

7. Aufl. Stuttgart 1913. — **M. Le Blanc**, *Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl. Leipzig 1906.* — **A. Coehn**, *Elektrochemie in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik*, **4**, *10. Aufl. Braunschweig 1909.* — **K. Drucker**, *Die Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart 1905.* — **F. Flügel**, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **79**, *577, 1912.* — **E. H. Riesenfeld und B. Reinhold**, *ebenda*, **66**, *672, 1909.*

A. Coehn.

Ionengleichgewichte.

Elektrolytische Gleichgewichte.

1. Allgemeines. 2. Elektrolytische Dissoziation des Wassers; Bestimmung derselben aus der a) EMK der Gaskette. b) Hydrolyse des Natriumacetats. c) Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats. d) Leitfähigkeit reinsten Wassers. 3. Ionengleichgewichte bei Gegenwart von Bodenkörpern, Beispiele dazu aus der analytischen Chemie. 4. Komplexe Ionen, Beispiele dazu aus der analytischen Chemie. 5. Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Phasen.

1. Allgemeines. Eine jede chemische Reaktion muß theoretisch als umkehrbar betrachtet werden. Daraus läßt sich folgern, daß die in die Reaktion eintretenden Stoffe mit den Reaktionsprodukten sich ins Gleichgewicht zu setzen streben (vgl. darüber den Artikel „Chemisches Gleichgewicht“). Die Dissoziation eines Moleküls eines Elektrolyten in zwei oder mehrere Ionen ist ebenfalls eine chemische Reaktion; die allgemeinen Gesetze dieser letzteren sind daher anwendbar auf den Dissoziationsvorgang. Das Massenwirkungsgesetz ergibt auf die Dissoziation eines binären Elektrolyten angewandt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (vgl. den Artikel „Dissoziation. Elektrolytische Dissoziation“ 4 „Dissoziationskonstante“. Dort sind auch die theoretisch noch nicht klargestellten Abweichungen behandelt, die die starken Elektrolyte von diesem Verhalten zeigen). Ueber Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten vgl. auch den Artikel „Chemische Verwandtschaft“ 7 „Dissoziationskonstante“.

Während nun die in den genannten Artikeln besprochenen Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes die Dissoziationsverhältnisse zu berechnen gestatten, wenn Dissoziationskonstante und Konzentration gegeben sind, so erhebt sich weiterhin die Frage nach den Ionenkonzentrationen in Lösungen, die mehrere Elektrolyte enthalten und zwar sowohl für den Fall, daß die in Betracht kommenden Ionenarten alle verschieden sind, als auch dann, wenn mehrere in bezug auf einen Bestandteil übereinstimmen. Ueber die prinzipielle Möglichkeit, die Ionenkonzentrationen eines beliebigen solchen Falles zu berechnen, läßt sich nun zunächst das Folgende sagen. Es mögen n verschiedene Elektrolyte zusammengebracht werden, bei denen kein Kation an mehr als eine Art von Anionen gebunden vorkommen soll. Die Anionen und Kationen sollen der Reihe nach mit A_1, A_2 . . A_n und K_1, K_2 . . K_n bezeichnet werden; es werden sich dann, wenn auch zum Teil vielleicht nur in sehr geringer Menge jede Art der Kationen mit jeder Art der Anionen zu undissoziiertem Salz verbinden, d. h. also, daß n.n verschiedene undissoziierte Salze vorhanden sein werden, außerdem n verschiedene Arten Kationen, und ebensoviele Anionen. Die Konzentrationen von $(n^2 + 2n)$ verschiedenen Stoffen sind also die zu berechnenden Unbekannten. Die Konzentration eines jeden undissoziierten Salzes muß nun mit den Konzentrationen der dazu gehörenden Ionenarten im Dissoziationsgleichgewicht stehen. Sind die Dissoziationskonstanten alle bekannt, so ergibt die Notwendigkeit dieser Beziehung also auch n^2 Gleichungen zwischen den Unbekannten. Außerdem aber kann durch Analyse der Ausgangsprodukte festgestellt werden, welche Menge des Bestandteils A_1 . . . hereingebracht wurde (und natürlich ebenso für jeden Bestandteil K_1. . .). Diese Menge wird in der Lösung teils als freies Ion A_1 vorhanden sein, teils aber auch als undissoziiertes Salz A_1K_1, A_1K_2 . . . . A_1K_n. Die Summe dieser Konzentrationen muß also der hereingebrachten Menge des Stoffes A_1 gleich sein. Eine solche Beziehung gilt nun für jeden Bestandteil der Ausgangsprodukte und wir erhalten so weitere 2n Gleichungen zwischen den Konzentrationen in unserer Lösung. Unseren $(n^2 + 2n)$ Unbekannten stehen also im ganzen ebensoviele Gleichungen gegenüber, wenn die Mengen der Ausgangsstoffe und die Dissoziationskonstanten aller möglichen Ionenkombinationen bekannt sind. Zur Berechnung einer bestimmten Anzahl von Unbekannten muß nun bekanntlich ein System von ebensoviel Gleichungen gegeben sein. Prinzipiell würde also unsere Aufgabe unter den genannten Voraussetzungen lösbar sein; bei allen nicht besonders einfach liegenden Fällen würde man allerdings bei der so geführten Art der Berechnung auf sehr große rechnerische Schwierigkeiten stoßen. Gleichwohl ist der Nachweis, daß die Kenntnis der betreffenden Dissoziationskonstanten zur zahlenmäßigen Berechnung der einzelnen Konzentrationen ausreicht, sehr wichtig, da es uns so möglich ist, die gegenseitige Reaktionsfähigkeit der einzelnen Bestandteile auf gewisse, den Stoffen eigentümliche Zahlenkoeffizienten, eben die Dissoziationskonstanten, zurückzuführen.

Die besprochenen Beziehungen behalten auch dann ihre Gültigkeit, wenn ein Bestand-

teil von vornherein mit mehreren verbunden war. Diesem Fall würde es in unserer oben eingeführten Bezeichnungsweise entsprechen, wenn z. B. $A_{\bar{n}}$ mit A_{n-1} identisch würde. Dann würden im ganzen n.(n-1) verschiedene undissoziierte Salze sich bilden. Die Bedingung des Dissoziationsgleichgewichtes eines jeden Salzes ergibt also hier n.(n-1) Gleichungen. Die Zahl der freien Ionen ist gegen den obigen Fall um 1 verringert worden. Sie beträgt (2n-1), an Einzelbestandteilen (A_1, A_2,... K_1, K_2,...) haben wir aber ebenfalls einen weniger, also auch nur noch (2n-1) Gleichungen aus der Bedingung, daß die ursprünglich eingeführte Menge eines jeden Bestandteils gleich der Summe der Konzentrationen des betreffenden freien Ions und der aus ihm gebildeten Salze sein muß. Die Gleichheit von Zahl der Gleichungen und Zahl der Unbekannten ist daher auch jetzt noch erfüllt.

Einen besonderes Interesse bietenden Spezialfall bildet die Mischung zweier gleichioniger Elektrolyte, z. B. zweier Säuren. Sind die Konzentrationen so gewählt, daß die beiden Säurelösungen vor der Mischung im Liter die gleiche Anzahl $H^{\cdot}$-Ionen enthalten, so läßt sich über den Dissoziationszustand nach der Mischung das folgende sagen: Für die erste Säure, deren Anion mit A_1' und deren undissoziiertes Molekül mit HA_1 bezeichnet werden möge, werden die beiden Größen $[HA_1]$ und $[A_1']$ im Verhältnis $V_1 + V_2 : V_1$ verkleinert (mit V sollen die Volumina vor dem Vermischen bezeichnet werden und die Konzentration eines Stoffes allgemein, hier wie im folgenden, durch die in eckige Klammern gesetzte Formel desselben). Vor dem Vermischen bestand die Beziehung $[H^{\cdot}] = k \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1']}$. Durch die mit der Vermischung verbundene Volumzunahme hat die rechte Seite der Gleichung keine Aenderung erfahren, da Zähler wie Nenner in gleicher Proportion verkleinert werden; die linke Seite wird auch nicht verändert, da $[H^{\cdot}]$ für beide Lösungen gleich sein soll. Die Gleichgewichtsbedingung bleibt also erfüllt, ohne daß es zu einer Aenderung des Dissoziationsgrades zu kommen brauchte. Das elektrische Leitvermögen der Mischung solcher Lösungen entspricht also dem Mittel dieser Größen für die beiden Komponenten. Im allgemeinen dagegen wird der Dissoziationszustand beider Säuren sich ändern und damit auch die Leitfähigkeit des Gemisches nicht dem Mittelwert aus den Einzelfähigkeiten entsprechen.

2. Elektrolytische Dissoziation des Wassers. Der Einreihung in unser Schema scheint nun zunächst der Fall Schwierigkeiten zu bereiten, daß sich unter den Ausgangsstoffen Säuren und Basen befinden. Doch bildet tatsächlich auch dieser Fall keine Ausnahme, da $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zwar miteinander reagieren, aber ebenfalls nicht bis zum völligen Aufbrauch einer der beiden Ionenarten, da auch die Gleichung: $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ zu den umkehrbaren gerechnet werden muß, deren Endzustand sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt.

Die Kenntnis der Lage dieses Gleichgewichts ist für viele Probleme von Wichtigkeit. Da außerdem die bei der Mehrzahl der Elektrolyte anwendbare Methode, den Dissoziationsgrad aus Leitfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeiten zu berechnen, wegen der außerordentlich kleinen Konzentrationen der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen in reinem Wasser nicht ohne weiteres anwendbar ist, so soll auf die verschiedenen, mehr indirekten Methoden zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation des Wassers etwas näher eingegangen werden.

2a) Die EMK einer Kette wurde gemessen, die zusammengesetzt war aus zwei Wasserstoffelektroden, von denen die eine in 1 n.Lösung einer starken Säure, die andere in eine ebenso konzentrierte Alkalilösung tauchte. Aus diesem Werte läßt sich das Verhältnis der Konzentrationen der $H^{\cdot}$-Ionen in der Säure- und in der Alkalilösung berechnen. Es ist allerdings erforderlich, von der gemesenen Gesamt-EMK die zwischen den beiden Flüssigkeiten bestehende Potentialdifferenz in Abzug zu bringen. Doch läßt sich diese unter der Annahme, daß hier durch das Zusammentreffen der Säure- und Alkalilösung eine Neutralsalz enthaltende Schicht von entsprechender Konzentration gebildet wird, nach von Planck (Ann. d. Physik, N. F. 40, 561ff. (1890)) angebenen Prinzipien berechnen. Da die $H^{\cdot}$-Konzentration der Säure bekannt ist, gewinnt man so ihren absoluten Wert in der alkalischen Lösung. Der Wert der OH'-Konzentration ist hier von vornherein bekannt, so daß also die wichtige Größe $[H^{\cdot}].[OH']$ erhalten worden ist. Da die aktive Masse des Wassers selbst (also die des auf der einen Seite der Gleichung $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ stehenden Stoffes) für alle verdünnten Lösungen als konstant betrachtet werden muß, so muß auch unser Produkt $[H^{\cdot}].[OH']$ für alle wässerigen Lösungen konstant sein, darf also im reinen Wasser selbst keinen anderen Wert haben, als in alkalischer oder saurer Lösung. Um zu finden, wie groß nun $[H^{\cdot}]$ und $[OH']$ selbst in reinem Wasser sind, hat man nun lediglich den Umstand heranzuziehen, daß hier diese beiden Werte einander gleich sein müssen, da es ja die beiden einzigen hier vorhandenen Ionenarten sind und sich in einer jeden Lösung positive und negative Ionen einander die Wage halten müssen.

Auf diesem Wege ergab sich für die n Grammionen pro Liter gemessene Konzentration der in reinem Wasser vorhandenen H·— und OH′-Ionen der Wert $0{,}8 . 10^{-7}$ bei 19⁰ und $1{,}19 . 10^{-7}$ bei 25⁰ bis 26⁰.

2b) Das Produkt [H·].[OH′] kann fernerhin berechnet werden aus der Hydrolyse eines Salzes, wenn die Dissoziationsverhältnisse des Salzes selbst, sowie der daraus entstehenden Säure sowie der Base bekannt sind. Folgendes Beispiel möge die Art der Berechnung illustrieren: Durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat, die den vorhandenen OH′-Ionen direkt proportional ist, wurde gefunden, daß Natriumacetat bei 25⁰ in 0,1n. Lösung zu 0,008% hydrolytisch gespalten ist (vgl. hierüber den Artikel „Hydrolyse"). Da Natriumacetat in so verdünnter Lösung als völlig dissoziiert angenommen werden kann, so kann die Konzentration der Na·- wie die der CH_3COO'-Ionen sehr nahe gleich 0,1 gesetzt werden (der minimale Bruchteil, der durch die Hydrolyse verändert ist, kommt für diese beiden Ionenarten erst recht nicht in Betracht). Das durch Hydrolyse entstandene Natriumhydroxyd ist praktisch völlig dissoziiert. Die entstandene Essigsäure dagegen (bei dem großen Ueberschuß, der CH_3-COO′-Ionen) praktisch gar nicht. Wir erhalten also sowohl für die Konzentration von OH′ wie für die der CH_3COOH-Moleküle die ganze hydrolysierte Menge, also $0{,}1 . \frac{0{,}008}{100} = 8 . 10^{-6}$. Da die Dissoziationskonstante der Essigsäure 0,0000178 beträgt, berechnet sich

$$[H^\cdot] = 0{,}0000178 . \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO']}$$

also für unsere Lösung

$$[H^\cdot] = 0{,}0000178 . \frac{8 . 10^{-6}}{0{,}1} = 1{,}42 . 10^{-9}$$

und somit für das Ionenprodukt

$$[H^\cdot] . [OH'] = 1{,}42 . 8 . 10^{-15} = 11{,}35 . 10^{-15}.$$

Für reines Wasser in dem [H·] und [OH′] außerdem noch einander gleich werden, muß jedes dieser beiden also der Quadratwurzel dieser Zahl gleich werden. Wir finden mithin für reines Wasser $[H^\cdot] = [OH'] = 1{,}06 . 10^{-7}$, also nahe übereinstimmend mit unserem oben erhaltenen Wert.

2c) Die fragliche Größe wurde weiterhin durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser bestimmt. Auf diesen Vorgang wirken nicht nur OH′-Ionen, sondern auch H·-Ionen katalytisch beschleunigend, und zwar beide ihren aktiven Massen direkt proportional. Erstere rund 1400 mal stärker als letztere. Durch den fortschreitenden Verseifungsvorgang wird nun dauernd freie Essigsäure gebildet, wodurch die Menge der OH′-Ionen, deren Einfluß zunächst stark den der H·-Ionen überwiegt, verkleinert wird. Es muß also auch eine Verkleinerung der katalytischen Beschleunigung und somit eine Verlangsamung der Verseifung eintreten. Ist jedoch die OH′-Konzentration bereits sehr klein geworden, so kommt weiterhin nur die Vermehrung der H·-Ionen in Betracht, die wieder eine Beschleunigung des Vorganges bedingt. Die Geschwindigkeit der Verseifung geht also durch ein Minimum und dieses muß da liegen, wo die durch die Verminderung der OH′-Ionen bedingte Verzögerung gerade auskompensiert wird durch die durch die Vermehrung der H·-Ionen eintretende Beschleunigung. Da die OH′-Ionen 1400 mal stärker wirken, als die H·-Ionen, müssen an dieser Stelle also auf ein verschwindendes OH′-Ion 1400 H·-Ionen erscheinen. Dies ergibt für diesen Punkt die Gleichung:

$$1400 . \frac{d[OH']}{dt} = -\frac{d[H^\cdot]}{dt}.$$

Außerdem ist aber für jede wässerige Lösung das Produkt [H·].[OH′] konstant. Bezeichnen wir diesen konstanten Wert mit k, so können wir setzen $[OH'] = \frac{k}{[H^\cdot]}$ und daraus erhalten

$$\frac{d[OH']}{dt} = -\frac{k}{[H^\cdot]^2} . \frac{d[H^\cdot]}{dt}.$$

Indem wir diesen Wert einsetzen, erhalten wir $[H^\cdot]^2 = 1400 . k$. Diese Beziehung besteht also zwischen der Wasserstoffionenkonzentration derjenigen Lösung, in der die Verseifungsgeschwindigkeit ihren kleinsten Wert hat und dem Werte des Ionenproduktes [H·].[OH′], den wir mit k bezeichneten. Indem erstere Größe aus der Menge des im Zeitpunkte der minimalen Reaktionsgeschwindigkeit bereits verseiften Esters berechnet werden konnte, ergab sich so daraus die zweite, unsere gesuchte Größe, wieder in guter Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Werten.

2d) Der von vornherein am plausibelsten erscheinende Weg, die Leitfähigkeit von reinem Wasser experimentell zu bestimmen, bietet außerordentliche technische Schwierigkeiten. Gleichwohl gelang es Kohlrausch und Heydweiller, durch sehr sorgfältige Destillation der Eigenleitfähigkeit des Wassers, die also nicht mehr durch fremde Bestandteile bedingt ist, jedenfalls sehr nahe zu kommen. Der Beweis hierfür ist nicht etwa darin zu erblicken, daß bei weiteren Destillationen die Leitfähigkeit nicht mehr abnimmt, was auch darauf beruhen könnte, daß eine konstante Menge irgendeines Fremdstoffes zugleich mit dem Wasser überdestilliert. Dieser Beweis konnte aber durch Diskussion des

beobachteten Temperaturkoeffizienten erbracht werden: Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit etwa spurenweise vorhandener Salze müßte, da solche Stoffe in der enormen Verdünnung völlig dissoziiert sein müßten, gleich dem Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten sein. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers dagegen müßte einen erheblich stärkeren Temperaturkoeffizienten haben, da er sich aus dem der Wanderungsgeschwindigkeiten zusammensetzt und einem zweiten auf dem Fortschreiten der Dissoziation mit der Temperatur beruhenden Faktor. Letzterer läßt sich aus der bekannten Wärmetönung der Reaktion $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ berechnen (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht" 5e „Reaktionsisochore"). Aus dem Grade, in dem der beobachtete Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit mit dem so berechneten übereinstimmte, ließ sich der noch vorhandene Betrag von Verunreinigungen berechnen und in Abzug bringen. Die dann verbleibende Eigenleitfähigkeit des Wassers gestattet die Berechnung des Grades der elektrolytischen Dissoziation desselben und zwar wiederum in befriedigender Uebereinstimmung mit den anderen Bestimmungen.

Diese methodisch ganz verschiedenen Bestimmungen lehren uns also übereinstimmend, daß in verdünnt wässerigen Lösungen das Produkt $[H^{\cdot}].[OH']$ in Grammionen pro Liter berechnet bei Zimmertemperatur etwa 10^{-14} beträgt. Daraus folgt, daß absolut reines Wasser in einer Konzentration von ca. 10^{-7} Mol pro Liter in die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' gespalten ist. Es erhebt sich hieran anschließend die weitere Frage, ob die OH'-Ionen sich noch weiterhin spalten können, gemäß dem Schema: $OH' = O'' + H^{\cdot}$. Hierauf ist zu erwidern, daß prinzipiell das Vorhandensein dieser Spaltung bejaht werden muß, daß es aber noch nicht gelungen ist, dieselbe nachweisbar zu machen. Die Konzentration der O''-Ionen ist also sicherlich eine enorm geringe.

Die mit der elektrolytischen Dissoziation des Wassers im Zusammenhang stehende Erscheinung der Hydrolyse der Salze und die Ionenkonzentrationen in Lösungen von Salzen, deren eine Komponente (Säure oder Base) ein schwacher Elektrolyt ist, sind im Artikel „Hydrolyse" ausführlich behandelt.

3. Ionengleichgewichte bei Gegenwart von Bodenkörpern. Das im Anfang dieses Artikels besprochene Prinzip gestattete uns, die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten in Lösungen zu berechnen, die eine beliebige Anzahl von Elektrolyten enthalten. Eine andere Betrachtungsart ist notwendig für Fälle, in denen feste Stoffe neben der Lösung auftreten. Eine Lösung ist mit einem „Bodenkörper" nur bei einer bestimmten Konzentration desselben Stoffes im Gleichgewicht. Für den Fall, daß dieser Stoff ein Elektrolyt ist, folgt dann aber ohne weiteres nach dem Massenwirkungsgesetz, daß das Produkt der Ionen dieses Stoffes ebenfalls für alle Lösungen, neben denen dieser Bodenkörper existiert, konstant sein muß. Werden die betreffenden Ionen in solcher Menge zusammengebracht, daß dieses Produkt größer ist, so muß es zur Ausscheidung des undissoziierten Körpers kommen. Wird das Produkt irgendwie unter den kritischen Wert gebracht, so muß umgekehrt Auflösung des Bodenkörpers eintreten. Der Wert des Ionenproduktes, der dem Gleichgewichtszustande mit dem festen Stoffe entspricht, heißt daher „Löslichkeitsprodukt".

Von Wichtigkeit ist hier der Fall der gesättigten Lösung eines Elektrolyten. Wird zu ihr ein zweiter Elektrolyt mit einem dem ersten gemeinsamen Ion hinzugesetzt, so wird das Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Bestandteilen des ersten gestört, da die dissoziierten Bestandteile nun überwiegen. Es muß also zur Neubildung von undissoziiertem Stoff und damit, da die Lösung ja damit gesättigt war, zur Ausscheidung desselben kommen.

Diese Beziehung läßt sich leicht experimentell veranschaulichen. Eine gesättigte Lösung von Bleichlorid gibt nach Zusatz einer konzentrierten Lösung eines beliebigen Chlorids sofort einen weißen Niederschlag. Dieses Experiment weist auf die Bedeutung dieser Löslichkeitsbeeinflussungen für die analytische Chemie hin, es ergibt sich für diese die praktische Regel, nicht mit der eben hinreichenden Menge, sondern mit einem gewissen Ueberschuß eines jeden Reagenz zu arbeiten. Bleisulfat wird beispielsweise am vollständigsten bei einem gewissen Ueberschuß von SO_4''-Ionen ausgefällt werden. Umgekehrt wird die Löslichkeit erhöht werden können durch Zusatz eines zweiten Elektrolyten, der mit dem ersten kein Ion gemeinsam hat. Fügen wir zu unserer gesättigten Bleichloridlösung etwa Natriumnitrat, so wird sich in geringer Menge undissoziiertes Bleinitrat und Natriumchlorid bilden, die nur unter Auflösung von festem Bleichlorid gebildet werden können. Ein weiteres charakteristisches Beispiel bildet der folgende Fall. Calciumphosphat ist in verdünnter Essigsäure löslich, Calciumoxalat dagegen unlöslich. Diese Tatsache läßt sich vom Standpunkte unserer Theorie folgendermaßen erklären. Die Suspension der festen Salze enthält der geringen Löslichkeit derselben entsprechend in geringer Menge PO_4'''- resp. C_2O_4''-Ionen (die Salze sind, soweit sie gelöst sind, der großen Verdünnung wegen praktisch völlig dissoziiert). Die durch die verdünnte Essigsäure in die Lösung

gebrachten H˙-Ionen binden nun die PO_4'''-Ionen größtenteils zu undissoziierter H_3PO_4 (in geringer Menge bilden sich auch H_2PO_4' und HPO_4''). Es muß also zur Nachlieferung von PO_4'''-Ionen kommen, d. h. weiteres Phosphat muß sich auflösen, und da eine Lösung von Phosphorsäure nur enorm wenig PO_4'''-Ionen enthält, kann der Vorgang, solange noch festes $Ca_3(PO_4)_2$ vorhanden ist, nicht zum Stillstand kommen. Oxalsäure dagegen ist in viel höherem Grade dissoziiert als Essigsäure. Bei der durch die schwache Essigsäure hereingebrachten H˙-Ionenmenge kommt es also zu keiner merklichen Verminderung der C_2O_4''-Ionen, die die Voraussetzung für weitere Auflösung von Calciumoxalat wäre. Um noch ein weiteres in der chemischen Analyse wichtiges Beispiel zu nennen: Starke Mineralsäuren lösen Zinksulfid auf, da ihre Wasserstoffionen sich mit den S''-Ionen weitgehend verbinden. Schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, reichen dagegen hierzu nicht aus. Zink kann also wohl in essigsaurer, aber nicht in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Setzt man nun zu einer mineralsauren, zinkhaltigen Lösung nun zunächst Natriumacetat, so bildet sich das Natriumsalz der Mineralsäure und freie Essigsäure. Durch diese Ersetzung der Mineralsäure durch die schwache Essigsäure ist das Zink durch Sulfide ausfällbar geworden.

4. Komplexe Ionen. Einige Fälle sind bekannt geworden, die die hier vorgetragenen Auffassungen zunächst nicht zu stützen schienen, in denen nämlich der Zusatz gleichionigen Salzes die Löslichkeit erhöhte. Bleinitrat ist stärker in kaliumnitrathaltigem Wasser löslich, als in reinem, Quecksilberchlorid in verdünnter Salzsäure stärker als in Wasser. Doch ließ sich in diesen scheinbaren Ausnahmefällen nachweisen, daß es hier zur Bildung komplexer Ionen gekommen war. So z. B. beruht die letztere Anomalie, wie Le Blanc und Noyes nachwiesen, auf der Bildung der Verbindung H_2HgCl_4, die zu einem großen Teile in die Ionen H˙ und $HgCl_4''$ gespalten ist. Der Beweis wurde durch die Beobachtung der Gefrierpunkte erbracht, die Salzsäurelösungen mit wechselnden Zusätzen von $HgCl_2$ ergaben. Auf der Bildung komplexer Ionen beruht fernerhin die Löslichkeit von Chlorsilber in Cyankali, sowie in Ammoniak. Letzteres reagiert mit Silbersalzen nach dem Schema: $Ag^{\cdot} + 2\,NH_3 = Ag(NH_3)_2^{\cdot}$. Da auch diese Reaktion natürlich als umkehrbar angesehen werden muß, so besitzt auch eine solche Lösung Silberionen. Freilich nur in außerordentlich geringer Menge. Daß sie aber vorhanden sind, folgt zunächst aus der Tatsache, daß solche ammoniakalische Silberlösung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes an der Kathode metallisches Silber ausscheidet. Fernerhin daraus, daß das Silber aus der Lösung zwar nicht durch verdünnte Chloridlösung, wohl aber durch die geringsten Mengen Jodid gefällt werden kann. Die Löslichkeit des Jodsilbers ist eben so klein, daß auch bei der sehr kleinen Konzentration der Ag˙-Ionen in der ammoniakalischen Lösung das Löslichkeitsprodukt [Ag˙].[J'] überschritten wird.

Ihren eigentlichen Beweis findet diese Auffassung in der Untersuchung der quantitativen Verhältnisse. Die Konzentration der Ag˙-Ionen wurde gemessen durch die EMK einer Kette, die aus zwei Silberelektroden bestand, von denen die eine in Silbernitratlösung von bekannter Konzentration, die andere in mit überschüssigem Ammoniak versetzte Silberlösung tauchte. So ergab sich, daß in einer in bezug auf Ammoniak 1n., in bezug auf Silbernitrat 0,025 n. Lösung die Konzentration der Ag˙-Ionen etwa 18.10^{-10} (in Grammionen pro Liter) betrug. Das Löslichkeitsprodukt für Chlorsilber beträgt nun $2{,}0.10^{-10}$, für Jodsilber dagegen $1{,}1.10^{-16}$ bei 25⁰. Eine Cl'-Konzentration, die kleiner als 0,1 n ist, kann also keine Fällung hervorbringen, während jede analytisch wahrnehmbare Jodionenmenge einen Niederschlag hervorbringen muß. Der Versuch ist mit diesem rechnerischen Befunde in Uebereinstimmung. Die in der Analyse wichtige Erscheinung, daß Magnesium durch Ammoniak bei Gegenwart von genügenden Mengen Ammoniumsalzen nicht gefällt wird, erklärt sich, wie Lovén auch quantitativ nachweisen konnte, dadurch, daß die in reiner Ammoniaklösung vorhandene OH'-Konzentration durch Zusatz von viel $NH_4^{\cdot}$-Ionen enthaltendem Ammoniaksalz weitgehend verringert wird.

5. Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Phasen. Die Berücksichtigung der Dissoziation führt ferner zu Besonderheiten bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln oder auch zwischen einer Lösung und dem Dampfraum. Nach dem Verteilungssatz muß hier für eine jede Molekülgattung zwischen den Konzentrationen in den verschiedenen Phasen Proportionalität herrschen. Daraus folgt, daß wenn unser Elektrolyt in der einen, der wässerigen Lösung weitgehend dissoziiert ist (was durch genügende Verdünnung immer zu erreichen ist) seine Menge in der anderen, in der nur undissoziierte Moleküle vorkommen können, sehr klein werden muß. Der Dampf über einer verdünnten Salzsäure enthält daher fast gar keine HCl-Moleküle. Aus einer solchen Lösung kann daher fast reines Wasser abdestilliert werden; eine organische Säure verteilt sich zwischen Benzol und

Wasser fast ganz zugunsten der wässerigen Lösung, vorausgesetzt, daß so viel Wasser vorhanden ist, daß die Säure weitgehend dissoziiert ist. Die dem Wasser in ganz besonders hohem Maße innewohnende Eigenschaft, die gelösten Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren, bringt es so mit sich, daß Wasser gegenüber anderen Lösungsmitteln und auch bei der Verdampfung die in ihm gelösten Stoffe mit großer Zähigkeit zurückhält.

Literatur. *W. Nernst, Theoretische Chemie, VII. Auflage.*

Hans Kuessner.

Joule

James Prescott

Er wurde geboren am 24. Dezember 1818 in Salford bei Manchester und ist am 11. Oktober 1889 in Sale bei London gestorben. Er erhielt in der Jugend etwas chemischen Unterricht, doch waren seine Kenntnisse, besonders auf elektromagnetischem Gebiet meist selbsterworbene. Er promovierte in Leyden, lebte als Brauereibesitzer in Salford; später widmete er sich als Privatmann ausschließlich wissenschaftlichen Interessen. Joule ist der experimentelle Begründer der mechanischen Wärmetheorie. Kurz nach dem Erscheinen von Robert Mayers erster Abhandlung und unabhängig von ihm, 1843, veröffentlichte er seine Untersuchungen über die galvanische Wärme und das mechanische Wärmeäquivalent und formulierte das nach ihm benannte Gesetz; alle auf diesem Gebiet folgenden Untersuchungen faßte er 1850 in einer Hauptabhandlung über das mechanische Wärmeäquivalent zusammen. Diese Arbeiten führten ihn zur Untersuchung der inneren Arbeit der Gase, die er zum Teil gemeinsam mit W. Thomson unternahm; sie gipfeln in dem Joule-Kelvinschen Satz von der Unabhängigkeit der Energie idealer Gase von der Temperatur.

E. Drude.

Irritabilität.

1. Die Reize. 2. Die allgemeinen Reizwirkungen. 3. Der Mechanismus der Erregung. 4. Die Erregungsleitung. 5. Refraktärstadium und Ermüdung. 6. Die Interferenz von Reizwirkungen. 7. Die taktischen Reizwirkungen. 8. Der Mechanismus der Lähmung.

1. Die Reize. Das Geschehen in jedem lebendigen System ist gegeben durch die äußeren und inneren Lebensbedingungen. Jede Aenderung der Lebensbedingungen hat eine Aenderung des Geschehens in der lebendigen Substanz, eine Aenderung der Lebensvorgänge zur Folge. Obwohl innere und äußere Lebensbedingungen in engem Abhängigkeitsverhältnis zueinander stehen und die Trennung zwischen beiden nur den praktischen Zwecken der Forschung dient, werden die Aenderungen der inneren und äußeren Lebensbedingungen und deren Wirkungen voneinander getrennt und bis zu einem gewissen Grade als unabhängige Vorgänge behandelt. Die Aenderungen der inneren Lebensbedingungen, die sich in einem lebendigen Organismus vollziehen, nennen wir Entwickelung. Die Entwickelungsgeschichte eines Organismus behandelt die Aenderungen der inneren Lebensbedingungen von der Entstehung des Organismus an bis zum Tode desselben, denn der Tod ist die letzte Phase der Entwickelung.

Die Aenderungen der äußeren Lebensbedingungen nennen wir Reize. Diese allgemeine Definition des Reizbegriffes bedingt eine gegenüber dem gewöhnlichen Sprachgebrauche erweiterte Anwendung des Wortes „Reiz". Im gewöhnlichen Sprachgebrauch wird das Wort „Reiz" (stimulus) auf Vorgänge angewendet, die eine Steigerung der Intensität der Lebensvorgänge, eine Erregung zur Folge haben. Dies und die Tatsache, daß die Wirkungen der erregenden Reize bei oberflächlicher Betrachtung zuerst in die Augen springen im Gegensatz zu den Lähmungen, ist schuld daran, daß in der ersten Zeit unter Reiz nur erregende Reize verstanden wurden. Es ist sogar in neuerer Zeit noch versucht worden, die Fassung des Reizbegriffes in dieser Weise einzuengen. Die Unzweckmäßigkeit dieser Betrachtungsweise wird z. B. durch Versuche über Interferenz von Reizen klar demonstriert. Reizt man z. B. bei einem Rückenmarksfrosch die 8. und die 9. hintere Wurzel nach einander faradisch, so bekommt man regelmäßig bei jeder Reizung eine reflektorische Kontraktion des Musculus gastrocnemius. Die faradische Reizung wirkt also erregend. Reizt man aber z. B. die 9. hintere Wurzel dauernd und außerdem alle paar Sekunden auch die 8. Wurzel, so sieht man, daß jedesmal, wenn die 8. Wurzel gereizt wird, also jedesmal, wenn beide Reize gleichzeitig erfolgen, die Kontraktion des Muskels aufhört. In diesem Fall wirkt also derselbe physikalische Vorgang, die faradische Reizung der 8. Wurzel das eine Mal erregend, nämlich wenn er allein wirkt, das andere Mal, einige Sekunden später entgegengesetzt, d. h. lähmend, nämlich wenn er mit der Reizung der 9. Wurzel gleichzeitig erfolgt. Es dürfte also derselbe faradische Strom einmal als Reiz bezeichnet werden, das andere Mal nicht, würde also alle paar Sekunden etwas anderes für dasselbe System bedeuten. Aus diesen und anderen Tatsachen geht klar hervor, daß nur eine allgemeine Fassung des Reizbegriffes durchführbar ist.

Die allgemeine Definition des Reiz-

begriffes lautet also: Reiz ist jede Veränderung der äußeren Lebensbedingungen.

Das Geschehen in jedem lebendigen System ist bedingt durch die inneren und äußeren Lebensbedingungen. Jede Aenderung in den äußeren Lebensbedingungen, jeder Reiz, hat also eine Aenderung im Geschehen in der lebendigen Substanz, eine Aenderung der Lebensvorgänge zur Folge. Die Eigenschaft der lebendigen Substanz auf Reize mit Aenderung der Lebensvorgänge zu reagieren, wird Irritabilität genannt.

Es ist klar, daß diese Fähigkeit nicht etwas für die lebendigen Systeme Spezifisches darstellt, denn auch eine Reihe von anorganischen Systemen hat die Eigenschaft, auf Veränderungen der Umgebung, der äußeren Bedingungen, mit Aenderung des Geschehens zu antworten. So ändert sich z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit jeder chemischen Umsetzung mit Aenderung der Temperatur.

Je nach der Art der Lebensbedingung, die verändert wird, werden die Reize in verschiedene Reizqualitäten eingeteilt, in mechanische, thermische, photische, chemische, osmotische und elektrische Reize. Der elektrische Reiz spielt im Leben der Organismen kaum eine Rolle. In der Forschung ist er aber zum Reiz par excellence geworden, aus dem Grunde, weil bei keiner anderen Reizqualität die Intensität und der zeitliche Verlauf des Reizes so genau abzustufen und zu bestimmen sind, wie bei den elektrischen Reizen.

Innerhalb der einzelnen Reizqualitäten können wir die Reize nach ihrer Richtung einteilen. Die Aenderung derselben äußeren Lebensbedingung kann in positivem oder in negativem Sinn erfolgen. Die Temperatur der Umgebung kann steigen oder sinken, die Konzentration des Sauerstoffs kann größer oder kleiner werden, die Menge des Nährmaterials kann zu- oder abnehmen, der elektrische Strom kann verstärkt oder abgeschwächt werden.

Ein weiterer Faktor, der für die Wirkung eines Reizes von Bedeutung ist, ist die Intensität des Reizes. Dieselbe äußere Lebensbedingung kann in derselben Richtung eine stärkere oder schwächere Veränderung erfahren. Die Temperatur, der osmotische Druck, die Konzentration der chemischen Stoffe, der äußere Druck, der elektrische Strom können verschieden stark sich in positivem und in negativem Sinn ändern. Innerhalb derselben Reizqualität können wir die Intensität der Reize physikalisch genau definieren und vergleichen. So messen wir die Stärke eines thermischen Reizes an der Temperaturänderung ausgedrückt in Temperaturgraden, die Intensität eines elektrischen Reizes in Ampèren usw. Ein absolutes Maßsystem um Reize verschiedener Reizqualitäten bezüglich ihrer Intensitäten vergleichen zu können, hat die Physiologie noch nicht. Die Intensität eines thermischen Reizes mit der Intensität eines elektrischen Reizes kann z. B. nur verglichen werden, indem die Wirkung beider Reize untersucht wird. Auf Grund der Reizwirkung werden verschiedene Grade der Reizintensitäten unterschieden. Die kleinste Reizintensität, bei der eben noch eine Wirkung des Reizes zu beobachten ist, wird Reizschwelle genannt. Reize, die eine noch geringere Intensität haben, die also keine sichtbare Wirkung hervorrufen, sind unterschwellige Reize. Nach dieser Definition ist die Reizschwelle, die Intensität des Schwellenreizes abhängig von dem Indikator, an dem im gegebenen Fall die Reizwirkung beobachtet wird, denn ein feinerer Indikator kann eine minimale Reizwirkung noch bei einer Reizintensität nachweisen, bei der ein gröberer Indikator bereits versagt. So ist die Reizschwelle tiefer, d. h. bei geringeren Reizintensitäten, wenn wir die Elektrizitätsproduktion als Indikator für die Erregungen des Muskels benutzen und die Ströme mittels des außerordentlich empfindlichen Saitengalvanometers registrieren, viel höher, d. h. bei größeren Reizintensitäten, wenn wir statt des Saitengalvanometers eins der früher gebräuchlichen weniger empfindlichen Galvanometer benutzen. Die experimentell bestimmte Reizschwelle ist also stets höher, als die ideale Reizschwelle. Die ideale Reizschwelle ist die kleinste Reizintensität, die eben noch eine Wirkung auf das lebendige System ausübt. Reize, die unter der idealen Reizschwelle liegen, haben absolut keine Wirkung auf das System. Lassen wir die Reizintensität von der Reizschwelle an zunehmen, so wächst bei einer Reihe von lebendigen Substanzen auch der Reizerfolg zunächst. Stärkere Reize haben also eine stärkere Wirkung als schwächere. Lassen wir die Reizintensität nun weiter zunehmen, so erzielen wir eine Reizintensität, der eine maximale Reizwirkung entspricht. Diese Reizintensität ist der maximale Reiz. Die Reizintensitäten zwischen der Reizschwelle und dem maximalen Reiz werden submaximale Reize genannt. Sind die Reizintensitäten noch größer als die des maximalen Reizes, so ändert sich der Reizerfolg nicht mehr. Die Reizintensitäten, die höher sind als der maximale Reiz, werden übermaximale Reize genannt.

Die Einteilung der Reizintensitäten ist auf die Reizwirkung gegründet. Die Beziehungen zwischen Reizstärke und Größe des Reizerfolges sind am besten für die Wirkungen der erregenden Reize bekannt. Betrachtet man die Beziehung zwischen Reizintensität und Erregungsintensität bei den verschiedenen

lebendigen Substanzen, so kann man zwei Typen unterscheiden, die heterobolischen und die isobolischen Systeme. Das Verhalten der heterobolischen Systeme, das früher allein bekannt war, ist charakterisiert dadurch, daß die Stärke der Erregung von der Reizschwelle an bis zum maximalen Reiz mit zunehmender Reizintensität anwächst. Die Abhängigkeit der Erregungsintensität von der Reizintensität ist zuerst für die Sinnesorgane genauer formuliert und experimentell geprüft worden. Diese Beziehung, das Weber-Fechnersche Gesetz sagt aus, daß die Erregungsintensitäten proportional den Logarithmen der Reizintensitäten anwachsen. Stellen wir also die Abhängigkeit der Erregungsintensität von der Reizintensität graphisch dar, so erhalten wir eine Kurve von folgendem Verlauf (Fig. 1).

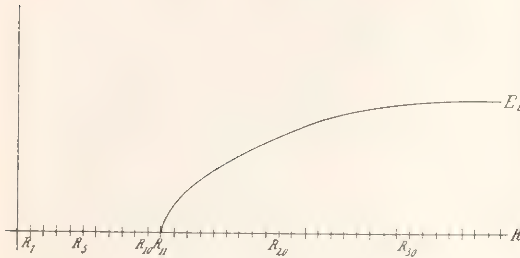


Fig. 1.

Die Abszisse stellt die Reizintensitäten, die Ordinate die Erregungsintensitäten dar. Von 0 bis zur Reizschwelle R_{11} sind die Reize wirkungslos. R_1, R_5, R_{10} sind unterschwellige Reize. Von der Reizschwelle R_{11} an wächst die Erregungsintensität mit wachsender Reizintensität bis zum maximalen Reiz R_{30}, und zwar zuerst rasch, dann immer langsamer. Die Zunahme der Erregungsintensitäten gibt eine logarithmische Kurve. Außer bei den Sinnesorganen ist diese Beziehung zwischen Reizintensität und Erregungsintensität nur bei wenigen anderen heterobolischen Systemen genauer untersucht. Nach Resultaten dieser Untersuchungen scheint dieselbe Beziehung für alle heterobolischen Systeme zu gelten.

Das Verhalten der isobolischen Systeme ist erst in neuerer Zeit erkannt worden. Diese lebendigen Substanzen folgen dem Alles- oder Nichts-Gesetz, d. h. sie beantworten jeden erregenden Reiz, der überhaupt wirksam ist, mit einer maximalen Erregung. Bei diesen Systemen ist also der Schwellenreiz zugleich maximaler Reiz. Stellen wir für die isobolischen Systeme die Beziehung zwischen Reizintensität und Erregungsintensität graphisch dar, indem wir wieder in ein Koordinatensystem die Reizintensitäten als Abszisse die Erregungsintensitäten als Ordinate auftragen, so erhalten wir folgende Kurve (Fig. 2). Die Reizintensitäten zwischen 0 und der Reizschwelle R_{11} sind zu schwach, um eine Erregung hervorzurufen. Den Reizintensitäten oberhalb der Reizschwelle entspricht dieselbe maximale Erregungsintensi-

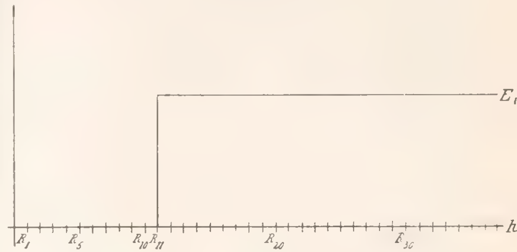


Fig. 2.

tät, von der Schwelle an verläuft die Kurve parallel der Abszisse. Zum Typus der isobolischen Substanzen gehört der Herzmuskel, die quergestreifte Muskelfaser der Skelettmuskeln und die markhaltige Nervenfaser. Sie unterscheiden sich von den heterobolischen Substanzen, zu denen z. B. die nackten Protoplasmakörper der Rhizopoden und das Protoplasma der Ganglienzellen gehören, durch einen höheren Grad der Erregbarkeit. Durch Erhöhung der Erregbarkeit verwandeln sich heterobolische Systeme in isobolische. So gelingt es z. B. durch Vergiftung mit Strychnin die normalerweise heterobolischen sensiblen Ganglienzellen des Rückenmarks in isobolische Systeme zu überführen. Umgekehrt werden isobolische Systeme durch Erniedrigung der Erregbarkeit in heterobolische überführt. So gelingt es z. B. den Nerven durch Narkose oder Erstickung in ein heterobolisches System zu verwandeln.

Endlich kennen wir im zeitlichen Verlauf der Reize noch eine Eigenschaft derselben, die für die Reizwirkung maßgebend ist. Dieselbe Veränderung der äußeren Lebensbedingungen kann sich in kürzerer oder längerer Zeit entwickeln, also sich mit verschiedener Geschwindigkeit abspielen. Die Geschwindigkeit braucht aber gar nicht konstant zu sein. Die Veränderung einer äußeren Lebensbedingung kann z. B. mit einer konstant zunehmenden Geschwindigkeit, mit einer konstanten Beschleunigung sich abspielen. Wir können den zeitlichen Verlauf der Reize graphisch darstellen, wenn wir in ein Koordinatensystem die Zeit als Abszisse, die Reizintensität als Ordinate auftragen. Im einfachsten Fall würden wir eine gerade Linie erhalten, d. h. in diesem Fall nimmt die Reizintensität von 0 an mit konstanter Geschwindigkeit zu. Ein solcher Fall ist z. B. realisiert, wenn die Temperatur

des Mediums gleichmäßig zunimmt. Die Variationsmöglichkeit ist ungeheuer groß. Als Beispiel für einen komplizierteren Fall soll der zeitliche Verlauf der Induktionsschläge, Reize, die in der experimentellen Physiologie sehr häufig angewendet werden, dienen (Fig. 3). 1 stellt den zeitlichen Verlauf der Schließung, 2 den Verlauf der Oeffnung dar. Bei der Schließung entsteht im primären Stromkreis ein Extrastrom, der dem primären Strom entgegengesetzt gerichtet ist. Infolgedessen ist der Anstieg der Intensität bei der Schließung verlangsamt. Bei der Oeffnung ist die Richtung des Extrastromes gleich der Richtung des primären Stromes. Infolgedessen ist das Absinken des Stromes bei der Oeffnung viel steiler, als der Anstieg bei der Schließung. Dementsprechend ist der zeitliche Verlauf des Oeffnungsschlages in dem sekundären Stromkreis (2_1), eine viel steilere als der Verlauf des Schließungsschlages (1_1).

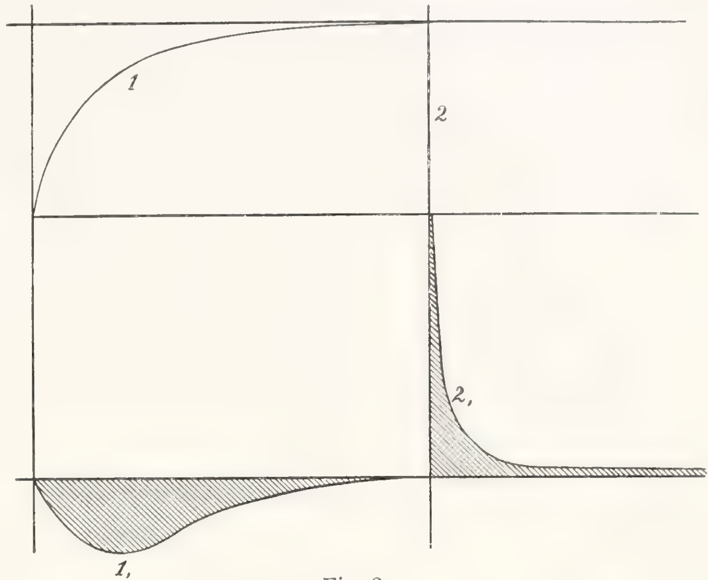


Fig. 3.

Die Beziehungen zwischen Reizwirkung und zeitlichem Verlauf sind wiederum für die erregenden Reize am besten bekannt. Die Wirksamkeit des erregenden Reizes hängt ab von der Geschwindigkeit des Reizes im Vergleich zur Erregbarkeit des betreffenden lebendigen Systems. Je größer die Erregbarkeit eines lebendigen Systems ist, um so besser reagiert das betreffende System auf schnelle Intensitätsschwankungen, auf steile Reize. Je geringer die Erregbarkeit, um so besser wirken langsame Intensitätsschwankungen. Die Nervenfaser des Froschnerven wird schon durch ganz geringe konstante Ströme erregt, wenn die Stromschwankungen plötzlich erfolgen, z. B. bei Schließung und Oeffnung des Stromes. Dagegen kann man eine beträchtliche Stromintensität durch denselben Nerven leiten, ohne daß der Nerv erregt wird, wenn man die Stromschwankungen langsam erfolgen läßt, z. B. wenn man den Strom von 0 an langsam anwachsen läßt (Einschleichen des konstanten Stromes). Die Nervenfaser ist ein System von hoher Erregbarkeit, sie wird leicht erregt durch rasch verlaufende Reize. Daher wirkt auch der Induktionsöffnungsschlag besser auf die Nervenfaser, als der Induktionsschließungsschlag. Lebendige Substanzen von geringer Erregbarkeit, wie die träg reagierenden Protoplasmakörper der Rhizopoden, werden durch Induktionsschläge überhaupt nicht erregt. Für diese ist der Induktionsschlag zu schnell. Dagegen werden diese lebendigen Substanzen durch langsamer verlaufende Reize, z. B. durch den konstanten Strom leicht erregt.

Wirkt derselbe Reiz nicht einmal, sondern mehrmals hintereinander auf ein lebendiges System, so sprechen wir von einer Reizserie. Die Wirkung einer Reizserie ist nun nicht einfach die Wiederholung der ersten Reizwirkung. Folgen nämlich die Reize schneller aufeinander, als die Wirkung eines Reizes vollständig abklingen kann, so findet jeder Reiz das lebendige System in einem veränderten Zustand vom vorhergehenden Reize vor. Die Wirkung des Reizes wird aber beim veränderten System anders ausfallen als beim frischen System.

2. Die allgemeinen Reizwirkungen. Die Irritabilität ist die Fähigkeit der lebendigen Substanz auf Aenderungen der äußeren Lebensbedingungen, auf Reize mit Aenderungen des Geschehens in der lebendigen Substanz, mit Aenderungen der Lebensvorgänge zu reagieren.

Die Aeußerungen der Lebensvorgänge können wir im allgemeinen von drei Standpunkten aus untersuchen. Wir können erstens die stofflichen Aenderungen betrachten, die sich in einem lebendigen System abspielen.

Diese Betrachtungsweise ist die stoffliche oder chemische. Zweitens können wir die Veränderungen der Energieformen untersuchen. Dies ist die energetische Betrachtungsweise. Endlich können wir die Formveränderungen der lebendigen Organismen untersuchen. Dies ist die morphologische Betrachtungsweise. Auch die Lebensvorgänge unter veränderten äußeren Bedingungen, die Reizwirkungen, können wir von diesen drei Gesichtspunkten aus untersuchen. Von diesen drei Wegen ist die chemische oder stoffliche Betrachtungsweise die nächstliegende, da wir gewöhnt sind, atomistisch zu denken. Auch in der Betrachtung der Reizwirkungen führt uns dieser Weg am weitesten.

Sind die äußeren Lebensbedingungen konstant, d. h. wirken keine Reize ein, so befindet sich das lebendige System im Gleichgewicht. Der Zustand des Systems ändert sich nicht. Dieses Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht. Das lebendige System nimmt dauernd Stoffe aus dem Medium auf und gibt Stoff ins Medium ab. Vor allem braucht jede lebendige Substanz, mit Ausnahme der anaeroben Organismen, Sauerstoff aus der Umgebung. Der Sauerstoff wird für die Oxydation in der lebendigen Substanz verbraucht. Ein Teil der Moleküle der lebendigen Substanz befindet sich dauernd im Zerfall, indem es sich mit dem Sauerstoff verbindet, also verbrennt. Für die zerfallene lebendige Substanz wird dauernd Ersatz geschafft. Es wird dauernd lebendige Substanz neu gebildet. Dazu sind nun Nährmaterialien nötig, die aus dem Medium aufgenommen werden. Die Zerfallsprodukte werden von der lebendigen Substanz ins Medium abgegeben.

Im Stoffwechsel der lebendigen Substanz sind also zwei große Phasen zu unterscheiden: der Zerfall oder die Dissimilation und der Aufbau oder die Assimilation.

Der Ruhestoffwechsel, der in Abwesenheit von Reizen besteht, ist charakterisiert durch das Stoffwechselgleichgewicht. Unter Stoffwechselgleichgewicht versteht man den Zustand, bei dem in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle lebendiger Substanz zerfallen, wie aufgebaut werden. Mit anderen Worten: im Stoffwechselgleichgewicht ist die Assimilation A gleich der Dissimilation D: $A = D$, oder $\frac{A}{D} = 1$.

Ein solcher Zustand dynamischen Gleichgewichts, bei dem die Lebensvorgänge dauernd in derselben Weise ohne Veränderung verlaufen, ist nun in Wirklichkeit niemals streng realisiert. Selbst falls die äußeren Lebensbedingungen immer konstant blieben, also keine Reize einwirkten, ändern sich die inneren Lebensbedingungen in jedem Organismus dauernd, wenn auch meistens so langsam, daß dies bei einer kurzen Untersuchung gar nicht bemerkt wird. Diese langsame Veränderung ist die Entwickelung. Der Begriff des Ruhestoffwechsels ist also eine Abstraktion, indem die langsamen Veränderungen des Organismus, die Entwickelung, vernachlässigt und der Stoffwechsel während einer kurzen Zeit als unverändert betrachtet wird.

Wirkt ein Reiz auf ein lebendiges System, das sich im Ruhestoffwechsel befand, ein, so wird das Stoffwechselgleichgewicht für kürzere oder längere Zeit gestört. Der Ruhestoffwechsel gibt dem Reizstoffwechsel Platz. Die Stoffwechselvorgänge können unter dem Einfluß der Reize entweder quantitative Veränderungen erfahren, d. h. ihre Geschwindigkeit kann zu- oder abnehmen, oder qualitativ geändert werden, d. h. ihr Ablauf kann in einer ganz anderen Weise vor sich gehen als im Ruhestoffwechsel. Die Reizwirkungen scheinen also eine unübersichtliche Fülle von Erscheinungen zu umfassen. Bei näherer Untersuchung gelingt es indessen die Reizwirkungen in ein übersichtliches Schema einzuordnen.

Die meisten kurzdauernden Reize bewirken nur eine Aenderung in der Geschwindigkeit der Lebensvorgänge. Sie haben also eine rein quantitative Wirkung, eine Beschleunigung oder eine Verzögerung der Stoffwechselprozesse. — Aus diesem Grunde kann die Wirkung solcher Reize mit den katalytischen Wirkungen der Chemie verglichen werden. Sie können geradezu katalytische Reize genannt werden. Die Wirkung eines katalytischen Reizes ist entweder eine Beschleunigung des Stoffwechsels, eine Erregung oder eine Verzögerung desselben, eine Lähmung. Die Wirkung solcher Reize besteht also in Steigerung oder Herabsetzung der Intensität des spezifischen Stoffwechsels.

Jedes System hat seinen spezifischen Stoffwechsel, d. h. seine spezifischen Zerfalls- und Aufbauprozesse. Jede lebendige Substanz hat ihre besondere chemische Zusammensetzung. Die Muskelzelle enthält z. B. andere Eiweißkörper als die Leberzelle usw. Ist die chemische Zusammensetzung zweier lebendiger Systeme eine verschiedene, so muß auch der Zerfall und der Wiederaufbau, der Stoffwechsel sich unterscheiden. Dieselbe Feststellung kann auch für die energetische oder morphologische Betrachtungsweise der Lebensvorgänge geltend gemacht werden. Jede lebendige Substanz hat ihre spezifischen Energieumwandlungen, ihren Energiewechsel und ihre morphologische Struktur und ihre Strukturveränderungen. Wirkt nun ein katalytischer Reiz ein, so besteht seine Wirkung

darin, den spezifischen Stoffwechsel des Systems zu steigern, zu erregen oder herabzusetzen, zu lähmen. Die Erregung einer Muskelzelle muß daher anders sein, als die Erregung einer Ganglienzelle usw. Die Erregung eines lebendigen Systems besteht in der Steigerung der für das betreffende System spezifischen Stoffwechselvorgänge, ist also selber ein für das betreffende System spezifischer Vorgang. Was für die chemischen Umsetzungen gilt, gilt auch für die Formveränderungen und — was für uns von größerer Wichtigkeit ist — auch für die Energieumwandlungen. So liefert der Muskel bei der Erregung aktuelle Energie in Form von mechanischer Energie und Elektrizität. Das elektrische Organ des elektrischen Fisches Malapterurus, das phylogenetisch ein umgewandelter Muskel ist, liefert keine mechanische Energie, dafür eine viel größere elektrische Spannung als der Muskel. Wird eine Noctilucazelle erregt, so produziert sie freie Energie in Form von Licht.

Die Erregung eines lebendigen Systems besteht in einer Steigerung des spezifischen Stoff- und Energiewechsels.

Diese Tatsache ist zum erstenmal von Johannes Müller für die Erregungen der Sinnesorgane in Form des Gesetzes von der spezifischen Energie der Sinnesorgane ausgesprochen worden. Johannes Müller gab schon dem Gesetz der spezifischen Energie eine allgemeinere Fassung. Die spezifische Energie der Sinnesorgane stellt nur einen Einzelfall vor. Jedes lebendige System hat seine spezifische Energie, d. h. jede lebendige Substanz hat ihren spezifischen Stoffwechsel, dessen Intensität durch Reize gesteigert oder herabgesetzt werden kann.

Die katalytischen Reize können die Stoffwechselintensität steigern oder herabsetzen. Aber nicht der ganze Stoffwechsel wird gewöhnlich unter dem Einfluß eines solchen Reizes in gleicher Weise verändert. Ein Teil des Stoffwechsels, ein Komplex von Partialprozessen zeichnet sich durch besondere Labilität aus, der oxydative Stoffwechsel. In erster Linie ändert sich gewöhnlich die Intensität des oxydativen Stoffwechsels unter dem Einfluß von Reizen.

Die Wirkung der erregenden Reize besteht in erster Linie in einer Beschleunigung der Oxydationsprozesse. Dies macht sich an einer Steigerung des Sauerstoffverbrauchs und vermehrter Produktion von Oxydationsprodukten erkenntlich. Die Verbrennung, der oxydative Zerfall der lebendigen Substanz ist in der Erregung gesteigert. Man kann die Prozesse noch näher definieren, die in der Erregung eine Steigerung erfahren. Am besten bekannt sind die Verhältnisse bei der Erregung des Muskels. Die klassischen Untersuchungen von Fick und Wislicenus am Menschen und Voit am Hund haben ergeben, daß bei anstrengender Muskelarbeit der Stickstoffwechsel fast unverändert bleibt, während der Zerfall der stickstofffreien Verbindungen stark ansteigt. Es sind also stickstofffreie Stoffe die in der Erregung in erhöhtem Maße oxydiert werden, und deren Verbrennung die bei der Muskelarbeit frei werdende Energie liefert. Vor allem kommen hier die Kohlehydrate in Betracht, von denen die Muskeln große Mengen in Form von Glykogen als Reservestoff enthalten. Die Quelle der Muskelkraft ist also in erster Linie die Kohlehydratverbrennung.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse führt zu dem Resultat, daß unter dem Einfluß eines erregenden Reizes in erster Linie der oxydative Zerfall von stickstofffreien Verbindungen, vor allem von Kohlehydraten, beschleunigt wird.

Ein Teil der Stoffwechselprozesse, ein Komplex von Partialprozessen, ist also besonders veränderlich in seiner Intensität. Das ist der oxydative Zerfall der stickstofffreien Verbindungen. Dieser Komplex von Partialprozessen wird als funktioneller Stoffwechsel dem den Reizen gegenüber mehr stabileren Teil des Stoffwechsels, dem cytoplastischen Stoffwechsel gegenübergestellt.

Bei der engen Abhängigkeit der einzelnen Partialprozesse des Stoffwechsels voneinander ist es nicht denkbar, daß nur ein Teil dieser Partialprozesse verändert wird, ohne daß die anderen dadurch in Mitleidenschaft gezogen würden. In der Tat zeigten spätere Untersuchungen (Argutinsky), daß auch der Stickstoffumsatz bei angestrengter Muskelarbeit nachträglich eine — wenn auch relativ nur geringe — Steigerung erfährt. Die Steigerung des funktionellen Stoffwechsels bringt auch eine geringe Steigerung des cytoplastischen Stoffwechsels mit sich. Dies geht auch aus anderen Tatsachen noch hervor. Jedes Organ eines vielzelligen Tieres, das häufig funktionell in Anspruch genommen wird, nimmt mit der Zeit an Masse zu. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung an der Arbeitshypertrophie der Skelettmuskeln, die durch Uebung gewaltig an Masse zunehmen können. Umgekehrt nimmt ein Organ, das wenig gebraucht wird, mit der Zeit an Masse ab, es verfällt der Inaktivitätsatrophie. Einen Faktor, der am Zustandekommen der Arbeitshypertrophie sicher beteiligt ist, kennen wir. Wenn ein Organ, z. B. ein Muskel, erregt wird, so entstehen in ihm Zerfallsprodukte, welche eine Erweiterung der Blutgefäße des Muskels bewirken. Infolgedessen kommt eine bessere Durchblutung, und damit wieder eine vermehrte Nahrungszufuhr zu dem betreffenden Muskel zustande (Ischikawa).

Die Arbeitshypertrophie der Ganglien-

zellen ist die physiologische Grundlage des Gedächtnisses. Der Grundvorgang des Gedächtnisses ist die Ausschleifung der Bahnen im Zentralnervensystem (Verworn). Unter Ausschleifung der Bahnen versteht man die Tatsache, daß die Erregung um so leichter durch eine Kette von Neuronen geleitet wird, je öfter sie schon früher dieselbe Strecke durchlaufen hat. Je öfter die Erregung über die Kette von Neuronen geleitet wird, um so mehr nimmt die lebendige Substanz der Ganglienzellen dieser Neuronenkette an Masse zu. Eine größere Ganglienzelle liefert aber auf Reize eine stärkere und längere, also eine viel wirksamere Entladung als eine kleinere. Je wirksamer nun die Entladung eines Gliedes der Kette ist, um so leichter wird das folgende Glied durch diese Entladung in Erregung versetzt usf. Mit anderen Worten: um so leichter verbreitet sich die Erregung über die ganze Neuronenkette.

Diese Tatsachen führen zu einem Verständnis der qualitativen Veränderungen des Stoffwechsels unter dem Einfluß von Reizen. Schon die Zunahme des Volums unter dem Einfluß von Reizen muß zu tiefergehenden Veränderungen des Stoffwechsels führen. Beim Wachsen einer kugelförmigen Zelle nimmt das Volum mit der dritten Potenz, die Oberfläche mit dem Quadrat des Radius zu. Daraus folgt, daß beim Wachstum einer solchen Zelle das Verhältnis der Oberfläche zur Masse sich verändert. Die Oberfläche wird relativ zur Masse kleiner. Dadurch muß nun die Intensität des Stoffumsatzes im Innern der Zelle im Verhältnis zur Peripherie zurückbleiben, denn im Innern ist die Zufuhr des Sauerstoffs und der Nährmaterialien und die Abfuhr der Stoffwechselprodukte im Verhältnis zur Peripherie erschwert. Durch die erschwerte Abfuhr der Stoffwechselprodukte können Stoffe, die sonst aus der Zelle entfernt werden, in der Zelle liegen bleiben und als Fremdkörper abgelagert werden.

Der erschwerte Stoffaustausch führt auch zur Anhäufung von Stoffen, die gewöhnlich nicht oder nur als intermediäre Stoffwechselprodukte, die wieder weiter umgewandelt werden, auftreten. Aehnliche Verhältnisse können wir experimentell realisieren, wenn wir z. B. die Sauerstoffzufuhr aufheben. Wir sehen dann, daß der oxydative Zerfall der stickstofffreien Verbindungen, der bei Anwesenheit von genügendem Sauerstoff bis zu den einfachsten Endprodukten Kohlensäure und Wasser verläuft, bei Sauerstoffmangel zum Entstehen von größeren Molekülen, z. B. von Milchsäure, führt.

Diese Tatsachen zeigen uns die Möglichkeit, die qualitativen Veränderungen des Stoffwechsels aus den quantitativen Reizwirkungen abzuleiten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die primäre Wirkung jedes Reizes eine quantitative ist. Die qualitativen Veränderungen des Stoffwechsels, die auch als metamorphotische Prozesse bezeichnet werden, entstehen als weitere Folgen der primären quantitativen Veränderungen namentlich bei langdauernden oder häufig wiederkehrenden Reizen, bei sogenannten chronischen Reizen. Die Wirkung dieser chronischen Reize zu untersuchen, ist die Hauptaufgabe der Pathologie.

Die primäre Wirkung der Reize scheint eine rein quantitative zu sein, eine Steigerung oder Herabsetzung der Intensität des Stoffwechsels. Zu dieser primären Reizwirkung kommen eine Reihe von sekundären Reizwirkungen. Als solche ist auch die Wirkung auf den cytoplastischen Stoffwechsel, die Arbeitshypertrophie, zu betrachten. Ebenso sehr wahrscheinlich sämtliche metamorphotische Prozesse.

Auf jeden Reiz folgt eine sekundäre Reaktion, die zur Herstellung des ursprünglichen Zustandes führt. Nach Aufhören des Reizes klingt auch die Reizwirkung ab, und das System erreicht allmählich wieder den Zustand des Stoffwechselgleichgewichts. Dieser regulatorische Mechanismus, der jeder lebendigen Substanz eigen ist, wird nach Hering die innere Selbststeuerung des Stoffwechsels genannt.

Eine sekundäre Reizwirkung ist auch die Ermüdung. Auf jede länger dauernde Erregung folgt ein Stadium der Lähmung, die Ermüdung. In diesem Fall ist die Erregung die primäre, die Ermüdung die sekundäre Reizwirkung. Die Ermüdung ist eine sekundäre Lähmung im Gegensatz zu den primären Lähmungen, wie z. B. die Kältelähmung.

Die Reizwirkung bleibt nicht an der Stelle lokalisiert, an der der Reiz gewirkt hat, sondern die Umgebung, die nicht direkt vom Reiz getroffenen Teile werden auch in Mitleidenschaft gezogen. Man spricht deshalb von Reizleitung. Genauer bezeichnet man diese sekundäre Reizwirkung als Erregungsleitung. Die experimentellen Untersuchungen haben nämlich ergeben, daß in der Regel nur Erregungen weitergeleitet werden, während die Lähmung, wie z. B. Erstickung, Ermüdung, Narkose an die direkt vom Reiz getroffene Stelle lokalisiert bleibt (Verworn). Die Weiterleitung der Erregung kommt dadurch zustande, daß die Erregung, der Zerfall einer Stelle als Reiz für die benachbarten Partien wirkt.

Auf Grund der oben ausgeführten Gesichtspunkte gelangen wir zu folgendem allgemeinen Schema der Reizwirkungen.

Primäre Reizwirkungen

Erregung		Lähmung
funktionelle	cytoplastische	funktionelle.

Sekundäre Reizwirkungen

Sekundäre Erregung Sekundäre Lähmung
Erregungsleitung, metamorphotische Prozesse, Selbststeuerung des Stoffwechsels.

3. Der Mechanismus der Erregung. Die primäre Erregung besteht in der Steigerung der Intensität der Stoffwechselvorgänge. Wie wir gesehen haben, unterscheidet man zwei große Phasen des Stoffwechsels, die Assimilation und die Dissimilation. Beide Phasen können unter dem Einfluß von Reizen eine primäre Beschleunigung erfahren. Wir können also von dissimilatorischer und assimilatorischer Erregung sprechen. Eine genauere Untersuchung zeigt aber, daß fast alle Reize primär nur eine Beschleunigung des Zerfalls bewirken. Dies gilt sowohl für die künstlichen Reize, die wir experimentell anzuwenden pflegen, wie auch für die natürlichen, das Leben der Organismen lenkenden und bestimmenden Reize. Der große Apparat, der bei höheren Tieren die Reize der Außenwelt verarbeitet und zu den einzelnen Teilen des Organismus in Beziehung setzt, das Nervensystem, ist auch nur imstande, dissimilatorische Erregungen zu leiten (Verworn).

In früherer Zeit glaubte man allerdings, daß zu den Geweben besondere trophische Nerven führen, die die Assimilation dauernd anregen. Zu dieser Annahme führten Beobachtungen, nach welchen die Organe, deren nervöser Zusammenhang mit dem Zentralnervensystem unterbrochen ist, weitgehende Veränderungen erfahren. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Veränderungen sich aus dem Fehlen der gewöhnlichen nervösen Impulse erklären lassen und daß die Annahme besonderer trophischen Nerven überflüssig ist.

Wahrscheinlich kommt die assimilatorische Erregung in den meisten Fällen nur als sekundäre Reizwirkung zustande. Ein Fall von primärer assimilatorischer Erregung liegt scheinbar in der Stärkeassimilation der grünen Pflanze unter dem Einfluß des Lichtes vor. Eine nähere Untersuchung zeigt aber auch für diesen Fall, daß die primäre Reizwirkung nicht in der Steigerung der Aufbauprozesse zu suchen ist. Nur ein sicherer Fall von primärer assimilatorischer Erregung ist bekannt, das ist das vermehrte Wachstum der Zellen bei vermehrter Nahrungszufuhr. In diesem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufbauprozesse einfach durch die erhöhte Menge der reagierenden Stoffe gesteigert. Mit Ausnahme dieses einen Falles kann also eine primäre Steigerung der Stoffwechselvorgänge nur eine dissimilatorische Erregung sein. Unter Erregung schlechthin versteht man gewöhnlich dissimilatorische Erregung.

Bei der dissimilatorischen Erregung findet ein erhöhter Zerfall der lebendigen Substanz statt. Wir können diesen Vorgang chemisch untersuchen, indem wir direkt die Menge der Zerfallsprodukte bestimmen und daraus die Intensität des Zerfalls und die Art der chemischen Umsetzungen rekonstruieren. Oder, da es sich in erster Linie um oxydativen Zerfall handelt, kann uns der Verbrauch von Sauerstoff als Indikator für die Intensität des Zerfalls dienen. Die chemischen Methoden haben aber auch ihre Schwierigkeiten und Lücken. Gerade beim Studium der primären Reizwirkungen ist es hinderlich, daß sie relativ unempfindlich sind. Um Ausschläge zu bekommen, die genügend groß sind für die Bestimmung, muß die Reizung in den meisten Fällen lange Zeit fortgesetzt werden. Ferner, wenn man den Stoffwechsel eines Tieres unter verschiedenen Bedingungen untersucht, bekommt man das Gesamtresultat aus dem Stoffwechsel der vielen verschiedenartigen Zellen, die den Organismus zusammensetzen. Der Zweck jedoch ist den Stoffwechsel in jeder einzelnen Zelle selbst zu erkennen.

Man kann die primäre Erregung der lebendigen Substanz mit Hilfe von physikalischen Indikatoren untersuchen. Bei der Erregung liefert der oxydative Zerfall der lebendigen Substanz aktuelle Energie, indem potentielle chemische Energie in aktuelle Energie, wie Wärme, mechanische oder elektrische Energie oder Licht umgewandelt wird. Die aktuellen Energieformen werden registriert und gemessen und aus dem Verlauf der Energieproduktion lassen sich Schlüsse auf den Verlauf der chemischen Prozesse ziehen, aus denen die freie Energie entsteht. Dies ist also eine indirekte Methode. Sie hat aber manche Vorteile. So ist sie geeignet, und zwar namentlich die Untersuchung der mechanischen und der elektrischen Energieproduktion, rasch verlaufende Vorgänge, wie die Einzelerregung des Nerven oder des Muskels zu untersuchen. Auch mit Hilfe dieser Methoden, und selbst an isolierten Organen untersuchen wir aber niemals die Erregung eines einzelnen Elementes, einer einzelnen Muskelzelle oder Nervenfaser, sondern das Gesamtresultat aus der Erregung einer großen Anzahl solcher Elemente. Wir sind nicht imstande auch die sekundären Reizwirkungen ganz auszuschließen.

Die physiologische Forschung schreitet auf beiden Wegen, sowohl auf dem chemischen, als auch auf dem physikalischen vor. Zu allgemeinen Ergebnissen gelangt man nur durch Vergleich der speziellen Ergebnisse.

Wie oben ausgeführt wurde, ist die dissimilatorische Erregung der lebendigen Substanz eine Steigerung des oxydativen Zerfalls von stickstofffreien Verbindungen.

Eine Ausnahme repräsentieren die anaeroben Mikroorganismen, bei denen der oxydative Zerfall durch andere Spaltungsprozesse ersetzt ist. Bei diesen ist also der funktionelle Stoffwechsel anoxydativ. Mit Ausnahme dieser Organismen ist aber für alle lebendige Substanz gemeinsam, daß der funktionelle Stoffwechsel mit gesteigertem Sauerstoffverbrauch und vermehrter Produktion von Kohlensäure und Wasser einhergeht. Dieser Teil des Stoffwechselprozesses, der oxydative Zerfall von stickstofffreien Verbindungen bis zu den Endprodukten Kohlensäure und Wasser ist besonders labil. Der Vorgang kann mit dem Zerfall des explosiven Jodstickstoffs verglichen werden. In beiden Fällen findet in der Ruhe eine langsame Zersetzung der labilen Verbindung statt. Sobald ein Reiz, etwa eine mechanische Erschütterung einwirkt, wird der Zerfall plötzlich beschleunigt, es erfolgt eine Explosion. Bei dem oxydativen Zerfall wird aktuelle Energie frei. Diese aktuelle Energie entsteht aus der potentiellen chemischen Energie, die in den labilen Verbindungen aufgehäuft ist. Bei einer chemischen Umsetzung kann aktuelle Energie freigemacht oder gebunden werden. Aktuelle Energie wird gebunden, d. h. in potentielle Energie umgewandelt, wenn stärkere Affinitäten gelöst, schwächere gebunden werden. Solche Prozesse sind Reaktionen mit negativer Wärmetönung. Aktuelle Energie wird frei, wenn schwächere Affinitäten gelöst, stärkere gebunden werden. Man bezeichnet solche Vorgänge als Reaktionen mit positiver Wärmetönung. Zu diesen gehört auch der oxydative Zerfall der lebendigen Substanz. Dabei werden labile Verbindungen gespalten und in stabile, wie Kohlensäure und Wasser überführt.

Im Muskel sind nun diese labilen Verbindungen, die oxydativ gespalten werden, Kohlehydrate. In anderen Fällen werden aber andere, vielfach auch einfachere organische Verbindungen, wie Fette, Fettsäuren, Alkohol als Verbrennungsmaterial benutzt. Immer aber findet eine Verbrennung größerer Moleküle zu Kohlensäure und Wasser statt.

Die Spaltung des Kohlehydratmoleküls kann auf zwei Wegen erfolgen. Es handelt sich jedenfalls um Monosaccharidmoleküle, denn das ist die aktive Form der Kohlehydrate, während die Di- und Polysaccharide als Reservekohlehydrate abgelagert und nach Bedarf wieder in Monosaccharide umgewandelt werden. Als Beispiel können wir also die Spaltung des Traubenzuckers wählen. Die Spaltung des Traubenzuckers erfolgt bei den aeroben Organismen unter normalen Bedingungen, wenn Sauerstoff in genügender Menge vorhanden ist, auf oxydativem Wege. Den ersten Angriffspunkt für die Oxydation im Traubenzuckermolekül bildet die Aldehydgruppe, die zur Karboxylgruppe oxydiert wird. Das Endresultat ist eine vollständige Aufspaltung des Moleküls in Kohlensäure und Wasser.

Der andere Weg ist die anoxydative Spaltung des Traubenzuckers. Als Beispiel kann die Hefegärung dienen, bei der Traubenzucker in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$. In anderen Fällen entstehen statt Alkohol Fettsäuren oder Milchsäure. Die anoxydative Spaltung führt also immer zu höhermolekularen Spaltungsprodukten, als die oxydative. Die Zertrümmerung des Moleküls ist weniger vollständig. Es bleiben noch größere Bruchstücke zusammen. Anoxydative Spaltung kommt auch bei aeroben Organismen vor, so bei Sauerstoffmangel oder bei niederer Temperatur, wenn die Intensität des Stoffwechsels herabgesetzt ist (Pütter). Die Produktion aktueller Energie ist bei der anoxydativen Spaltung viel geringer als bei der oxydativen. So wird bei der Hefegärung nur 11% der Energie produziert die bei der oxydativen Spaltung derselben Menge von Zucker entsteht.

Bei der Sauerstoffentziehung gibt der oxydative Zerfall auch bei den aeroben Organismen mehr und mehr dem anoxydativem Zerfall Platz. Da nun die Energieproduktion des letzteren viel kleiner ist als die des ersteren, müssen viel mehr Moleküle zerfallen, um denselben Effekt hervorzubringen.

Es ist auch möglich, daß in vielen Fällen zuerst eine anoxydative Spaltung des Traubenzuckers in höhermolekulare Bruchstücke erfolgt, die dann oxydativ weiter gespalten werden bis zu Kohlensäure und Wasser. In diesem Fall würde die Energieproduktion hauptsächlich im zweiten, oxydativen Teil der Spaltung stattfinden. Bei den schnell reagierenden Geweben der höheren Tiere hat die Annahme mehr Wahrscheinlichkeit, daß die Spaltung von vornherein oxydativ verläuft, da bei diesen der Reiz eine sehr plötzliche Energieproduktion zur Folge hat. In jedem Fall entsteht bei den aeroben Organismen aktuelle Energie aus dem oxydativem Zerfall.

Die Anwesenheit von Sauerstoff ist daher eine Bedingung für den Erregungsvorgang. Wird der Sauerstoff entzogen, so sinkt die Erregbarkeit immer mehr und mehr, bis sie ganz erlischt. Diese Tatsache ist experimentell für die verschiedensten Formen der lebendigen Substanz bestätigt worden.

Untersucht man z. B. das Verhalten von Amoeben unter dem Mikroskop bei Sauerstoffentziehung, so findet man, daß sie allmählich aufhören Pseudopodien auszustrekken. Das Vorfließen des Protoplasmas hört auf, die früher gebildeten Pseudopodien

werden eingezogen, bis schließlich die Amöbe kugelige Gestalt annimmt. In dieser Form verharrt dann die Zelle unbeweglich. Sobald man einige Sauerstoffblasen durch das Wasser leitet, fängt das Ausstrecken der Pseudopodien wieder an (Verworn).

Die enge Abhängigkeit der Erregbarkeit von der Sauerstoffzufuhr tritt besonders deutlich bei den Ganglienzellen hervor. Beim Frosch kann man die Sauerstoffzufuhr zum Zentralnervensystem mittels der Durchspülungsmethode von Verworn bequem abstufen. Durch eine in die Aorta eingebundene Kanüle kann mit Hilfe eines Durchspülungsapparates, dessen Tätigkeit bzgl. des Drucks und der Schlagfrequenz der Herztätigkeit gleich gemacht worden ist, eine istonische Lösung vom beliebigen Sauerstoffgehalt durch das Gefäßsystem des Tieres gepumpt werden. Die Reflexerregbarkeit kann mit Hilfe von Strychninvergiftung ad maximum gesteigert werden. Auf der Höhe der Vergiftung wird jeder Reiz mit einer langdauernden tetanischen Kontraktion der Muskulatur beantwortet. Wird nun den Ganglienzellen des Rückenmarks der Sauerstoff entzogen, indem durch das Gefäßsystem eine sauerstofffreie physiologische Salzlösung durchgeleitet wird, so werden die Tetani immer kürzer. Schließlich besteht der Reizerfolg nur noch aus Einzelzuckungen der Muskeln, die auch immer kleiner werden. Endlich ist die Erregbarkeit erloschen, die Reize bleiben ohne Wirkung. Wird nun eine sauerstoffhaltige Salzlösung oder noch besser defibriniertes Ochsenblut durch die Gefäße geleitet, so kehrt die Erregbarkeit allmählich wieder. Nach einer Zeit wird wiederum jeder Reiz mit einer langen tetanischen Kontraktion beantwortet.

Lange Zeit schien die markhaltige Nervenfaser eine Ausnahme zu bilden. Es schien, als ob der Nerv auch ohne Sauerstoff seine Erregbarkeit und Leitfähigkeit behalten könnte. Die Untersuchungen des letzten Jahrzehntes haben zu einer genaueren Kenntnis des Sauerstoffwechsels des Nerven geführt. Wir wissen heute, daß der Nerv auch seine Erregbarkeit und Leitfähigkeit verliert, wenn ihm der Sauerstoff absolut entzogen wird. Dazu ist es aber nötig, den Nerven resp. eine Strecke desselben in ein absolut sauerstofffreies Medium zu bringen. Das Sauerstoffbedürfnis des Nerven ist nämlich sehr gering. Er vermag mit ganz geringen Mengen von Sauerstoff seinen Bedarf zu decken. In absolut sauerstofffreiem Medium erstickt aber auch der Nerv, er verliert die Fähigkeit auf Reize mit Erregungen zu antworten, ebenso, wie die Ganglienzellen. Wird ihm wieder Sauerstoff zugeleitet, so kehrt in kurzer Zeit die Erregbarkeit wieder (v. Baeyer). All diese Beispiele zeigen die große Bedeutung des Sauerstoffs für die Erregbarkeit der Gewebe der aeroben Organismen.

Nach jeder funktionellen Steigerung des oxydativen Zerfalls erfolgt eine sekundäre Reizwirkung, die Selbsteuerung des Stoffwechsels. Dieser Prozeß führt zu einer Wiederherstellung des Stoffwechselgleichgewichts, wie es vor der Einwirkung des Reizes bestanden hat. Er besteht in der Entfernung der Stoffwechselprodukte und in der Neuherstellung des zerfallenen Materials.

Die einfachsten Stoffwechselprodukte, Kohlensäure und Wasser können ohne weiteres durch Diffusion aus der Zelle entfernt werden. Sind auch schwerer diffundierende, höhermolekulare Verbindungen entstanden, so müssen sie erst zu Kohlensäure und Wasser, jedenfalls zu einfacheren leichter diffundierenden Körpern abgebaut werden.

Der Ersatz des zerfallenen organischen Materials wird zunächst aus den Reservedepots der Zelle gedeckt. In mehr oder weniger großem Umfange enthält jede Zelle organische Reservestoffe. Das geht aus der Tatsache hervor, daß isolierte Zellen der vielzelligen Organismen noch lange Zeit außerhalb des Körpers bei genügender Sauerstoffzufuhr ihre Erregbarkeit behalten und beträchtliche Arbeit zu leisten vermögen. Die Ganglienzellen des Froschrückenmarks können bei Durchspülung mit einer sauerstoffhaltigen Salzlösung, die keine Nährstoffe enthält, 9 bis 10 Stunden in Strychninvergiftung angestrengt arbeiten. Das Reservematerial ist in Form von stabilen Verbindungen in der Zelle aufgehäuft, wie z. B. Stärke in den Pflanzenzellen, Glykogen in den Muskelzellen. Je nach Bedarf werden diese Verbindungen aktiviert, d. h. gespalten, und in brauchbare Form überführt. Wahrscheinlich geschieht diese Spaltung in der Zelle mit Hilfe von Enzymen.

Auch vom Sauerstoff enthalten die Zellen ein Reservedepot, das zwar in den meisten Fällen weniger ausgiebig ist, als die Depots der organischen Reservestoffe, das aber — mit Rücksicht auf die große Bedeutung des Sauerstoffs für die Erregbarkeit — von der größten Wichtigkeit ist. Die Existenz solcher Sauerstoffdepots muß sowohl für die Nervenzentren, als auch für die Nervenfaser unbedingt angenommen werden. Die Ganglienzellen im Rückenmark eines mit Strychnin vergifteten Frosches sind noch imstande 10 bis 25 Minuten starke Erregungen zu liefern, nachdem ihnen die Sauerstoffzufuhr vollständig abgeschnitten ist, indem das Blut aus dem ganzen Tier durch eine sauerstofffreie physiologische Salzlösung ausgespült worden ist. Nun könnte noch möglich sein, daß trotzdem etwas sauerstoffhaltiges Blut im Rückenmark zurückbleibt und daß die

Ganglienzellen eine Zeitlang mit diesem Rest von Sauerstoff ihren Bedarf decken. Es müßte dann aber ein Moment kommen, wo dieser Rest von Sauerstoff aufgebraucht ist, und der oxydative Zerfall plötzlich dem anoxydativen Platz machen muß. Da die Energieproduktion des letzteren viel kleiner ist als die des oxydativen Zerfalls, müßte in diesem Moment die Erregbarkeit plötzlich absinken. Dem ist aber nicht so, vielmehr sinkt die Erregbarkeit ganz allmählich ab (Verworn). Zu demselben Ergebnis führten Versuche über Erstickung des Nerven. Die Größe der Energieproduktion der Nervenfaser auf Reize sinkt allmählich in Form einer logarithmischen Kurve ab (Fig. 5). Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Gewebe der aeroben Organismen Reservesauerstoff enthalten, mit dem sie eine Zeitlang nach der Sauerstoffentziehung ihren Bedarf decken können.

Die Selbststeuerung des Stoffwechsels führt nach jeder Erregung zu einer Wiederherstellung des Stoffwechselgleichgewichts. Dasselbe Prinzip, nämlich die Tendenz zur Herstellung des gestörten Gleichgewichts, beherrscht den Ablauf jeder organischen und anorganischen chemischen Reaktion. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung proportional der Menge der reagierenden Stoffe. In der Gleichgewichtslage steht die Menge der miteinander reagierenden Stoffe zu der der Reaktionsprodukte in einem ganz bestimmten Verhältnis, das für eine bestimmte chemische Umsetzung einen ganz bestimmten Wert hat. Stört man das Gleichgewicht wieder, indem man die Menge der reagierenden Stoffe oder die der Reaktionsprodukte vermehrt oder vermindert, so verläuft die Reaktion weiter bis zur Erreichung eines neuen Gleichgewichtszustandes. In dieser neuen Gleichgewichtslage ist die absolute Menge der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte eine andere, das Verhältnis aber dasselbe, wie in der ersten Gleichgewichtslage. Im Stoffwechselgleichgewicht finden wir dieselben Prinzipien in Wirkung. Das Stoffwechselgleichgewicht kann bei größerer Menge der Nahrungsstoffe sich auf einem höheren Niveau einstellen als bei Nahrungsmangel. Das ist der Fall bei dem Wachstum und bei der Atrophie der Zellen. Nach jeder Störung des Stoffwechselgleichgewichts durch Reize wird das Gleichgewicht neu hergestellt. Im Stoffwechselgleichgewicht eines lebendigen Systems handelt es sich nicht um das Gleichgewicht einer einzigen chemischen Reaktion, sondern um ein Gleichgewicht höherer Ordnung, in dem die vielen Partialprozesse des Stoffwechsels in einem ganz bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Das Geschehen in einem so komplizierten System wie die lebendige Zelle wird von denselben Prinzipien beherrscht, die den Ablauf jeder chemischen Reaktion bestimmen.

4. **Die Erregungsleitung.** Jede lebendige Substanz hat vermöge ihrer Erregbarkeit die Fähigkeit Erregungen zu leiten. Die Erregung, die an einer Stelle unter der unmittelbaren Wirkung des Reizes entsteht, verbreitet sich auf die benachbarten Stellen, indem die Erregung einer Stelle als Reiz für die benachbarten Stellen wirkt. Die Leitfähigkeit ist also eine Funktion der Erregbarkeit.

Nur Erregungen werden weitergeleitet, die Lähmung bleibt an die direkt vom Reiz getroffene Stelle lokalisiert. Am klarsten zeigt sich diese Tatsache am peripherischen Nerven. Man kann den Nerven eines Nervmuskelpräparates an einer Stelle lokal durch Erstickung, Narkose oder auf osmotischem Wege lähmen. Die benachbarten Stellen, die der Schädigung nicht direkt ausgesetzt sind, behalten dabei ihre normale Erregbarkeit. Der motorische Nerv wird durch die Erregungen der motorischen Ganglienzelle erregt, und leitet diese Erregung zum Muskel. Aber er leitet nur die Erregungen der Ganglienzelle weiter. Wird die Ganglienzelle gelähmt, so ändert sich dadurch die Erregbarkeit des motorischen Nerven oder des Muskels nicht. Das ist auch der Fall bei der Hemmung in der motorischen Ganglienzelle, die auf einer Arbeitslähmung der Ganglienzelle beruht (Verworn). Auch während der Hemmung der motorischen Ganglienzelle wird keine Veränderung der Erregbarkeit im Nerven geleitet.

Unter Leitfähigkeit kann also nur die Fähigkeit der Erregungsleitung verstanden werden. Die verschiedenen lebendigen Substanzen besitzen diese Fähigkeit in verschiedener Ausbildung, je nach dem Grade ihrer Erregbarkeit. Eine Extreme stellt die Erregungsleitung im Rhizopodenprotoplasma vor. Die Rhizopoden bilden insofern ein günstiges Objekt für das Studium der Erregungsleitung, als man die Verbreitung der Erregung bei ihnen direkt unter dem Mikroskop beobachten kann. Reizt man z. B. (Fig. 4) die Spitze eines fingerförmigen Pseudopodiums von Difflugia mit einer feinen Nadel, so sieht man, wie die vorhin glatte Oberfläche des Pseudopodiums uneben, runzelig wird. Bei stärkerer Reizung erfolgt eine Trennung des Protoplasmas in ein axiales hyalines Protoplasma und eine peripherisch gelegene trübe, myelinartige Substanz. Bei schwacher Reizung verbreitet sich die Kontraktion des Protoplasmas von der Spitze aus nur langsam zentralwärts. Je mehr sich die Erregungswelle von der

Spitze aus verbreitet, um so schwächer wird sie und um so langsamer verläuft sie. In einer gewissen Entfernung von der Reizstelle erlischt schließlich die Erregung (Fig. 4 A).

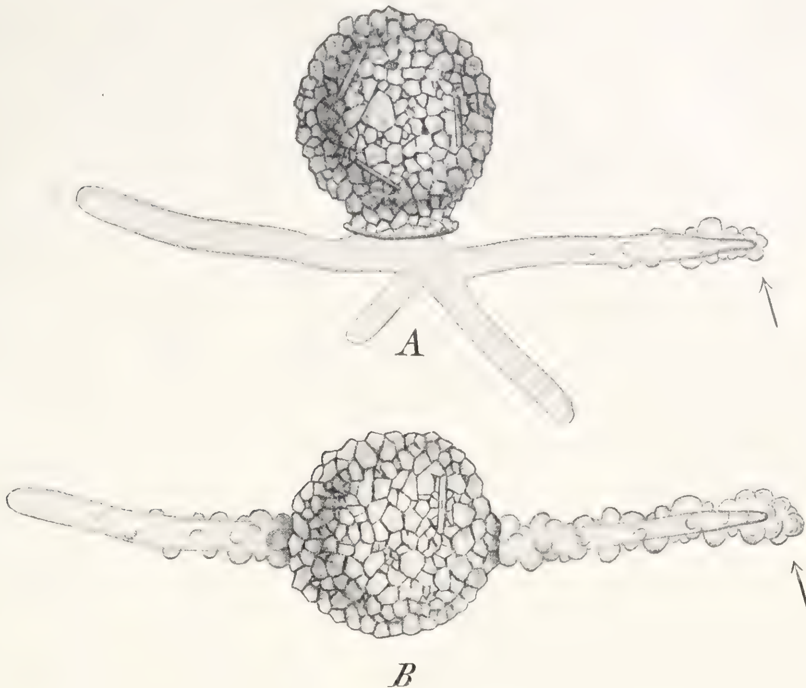


Fig. 4.

Reizt man stärker, so sind nicht nur die Veränderungen an der Reizstelle stärker, sondern die Erregung wird auch weitergeleitet, ehe sie ganz erlischt (Fig. 4 B). Bei ganz starker Reizung verläuft die Erregung von der Spitze des Pseudopodiums über dasselbe zentralwärts und von da aus über die anderen Pseudopodien. Der Endeffekt ist die schnelle Einziehung sämtlicher Pseudopodien. Wird statt der Spitze ein Punkt in der Mitte des Pseudopodiums gereizt, so verbreitet sich die Erregung in gleicher Weise zentralwärts wie peripher. Die Geschwindigkeit der Erregungswelle beträgt nur Bruchteile eines Millimeters pro Sekunde (Verworn).

Bei Difflugia haben also stärkere Reize stärkere, schwächere Reize schwächere Erregungen an der Reizstelle zur Folge. Die Erregungswelle nimmt während ihres Verlaufs an Intensität und Geschwindigkeit dauernd ab, sie erfährt ein Dekrement der Intensität und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Die andere Extreme der Ausbildung der Leitfähigkeit ist bei der peripheren markhaltigen Nervenfaser zu beobachten. Auch der markhaltige Nerv leitet die Erregungswelle von der Reizstelle aus nach beiden Richtungen. Die Leitungsgeschwindigkeit ist aber eine sehr große. Sie beträgt etwa 27 m in der Sekunde für den Froschnerven, 120 m für den Nerven des Menschen. Der Nerv leitet die Erregungswelle ohne Dekrement der Intensität. Diese Tatsache ist schon von Du Bois-Reymond erkannt worden. Er reizte einen herausgeschnittenen Nerven am einen Ende mit einem faradischen Strom und leitete mittels ein Paar unpolarisierbarer Elektroden, die an zwei Punkten der Nervenoberfläche angelegt waren, zu einem Galvanometer ab. Er fand, daß das Galvanometer bei dieser Anordnung keinen Aktionsstrom anzeigt. Die beiden Ableitungspunkte blieben also während der Reizung isoelektrisch. Jede erregte Stelle des Nerven ist negativ gegenüber einer ruhenden Nervenstelle. In diesem Fall wurde die weiter von der Reizstelle entfernte Elektrode ebenso stark negativ, wie die nähergelegene Ableitungsstelle. Das kann nur möglich sein, wenn die Erregungswelle an beiden Stellen die gleiche Intensität hatte.

Auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregungswelle bleibt während ihres Verlaufs durch den Nerven konstant.

Der Nerv leitet also die Erregungen ohne Dekrement der Intensität und der Leitungsgeschwindigkeit.

Beim normalen Nerven ruft jeder Reiz, der überhaupt wirksam ist, dieselbe maximale Erregungsintensität hervor. Die normale Nervenfaser folgt dem Alles- oder Nichts-Gesetz, sie ist eine isobolische Substanz. Mit derselben maximalen Intensität und Geschwindigkeit verläuft auch die Erregungswelle weiter über den Nerven.

Die Gültigkeit des Alles- oder Nichts-Gesetzes folgt schon aus der dekrementlosen Leitung der Erregungswelle. Die Tatsache der dekrementlosen Leitung besagt, daß an jedem Querschnitt die Erregungswelle dieselbe Intensität hat. Es wird also an jedem Querschnitt dieselbe Energiemenge frei. Dies ist nur möglich, wenn an jedem Querschnitt dieselbe Zahl von Molekülen in derselben Weise zerfällt. Dies kann aber wieder nur möglich sein, wenn an jedem Querschnitt sämtliche zerfallsfähige Moleküle zerfallen, denn es läßt sich keine Struktur denken, bei der trotz der dekrementlosen Ausbreitung der Erregungswelle einzelne Moleküle vom Zerfall verschont bleiben könnten.

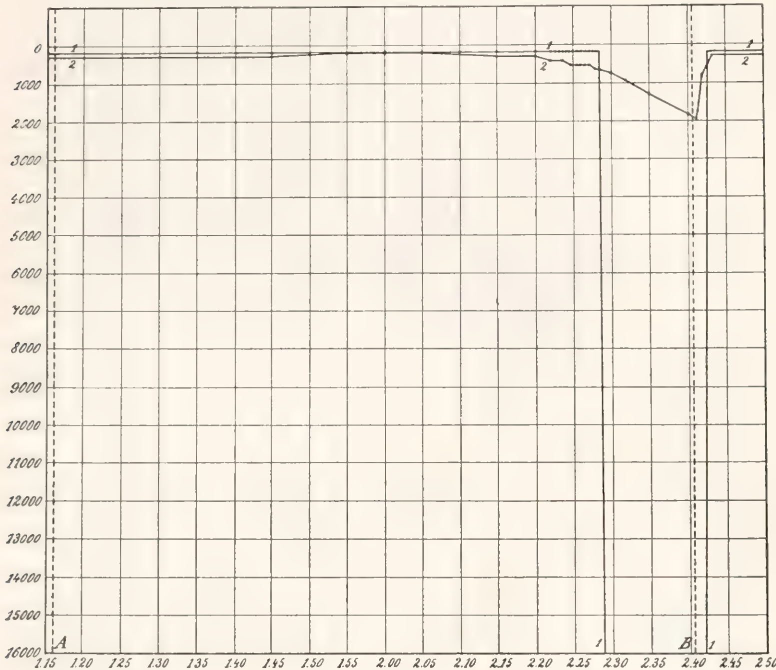


Fig. 5.

Einen zwingenden experimentellen Beweis für die Gültigkeit des Alles- oder Nichts-Gesetzes für die normale Nervenfaser liefert das Verhalten des Nerven in lokaler Narkose oder Erstickung. Eine Strecke des Nerven eines Nervmuskelpräparates wird durch eine Glaskammer gezogen, durch die beliebig reiner Stickstoff, Sauerstoff oder aber Gase mit Aetherdämpfen durchgeleitet werden können. In der Kammer liegt der Nerv auf einem Paar Platinelektroden, mit denen man die Erregbarkeit der erstickenden oder narkotisierten Strecke mittels einzelner Induktionsschläge prüfen kann. Zentralwärts liegt die normale Strecke des Nerven ebenfalls über Platinelektroden, mit Hilfe deren man Erregungswellen durch die geschädigte Strecke schicken kann. Prüft man die Reizschwelle an beiden Elektroden während der lokalen Erstickung, so geben die Veränderungen der Schwellenwerte folgende Kurven (Fig. 5). Innerhalb der Kammer bleibt zunächst die Erregbarkeit nach Verdrängung des Sauerstoffs durch reinen Stickstoff konstant. Dann nach einer Zeit sinkt sie zuerst allmählich, dann immer schneller und schneller in Form einer logarithmischen Kurve herunter (Fig. 5 bei 2). Mit anderen Worten: es müssen immer stärkere Reize angewendet werden, um eine eben sichtbare Wirkung hervorzurufen. In der erstickenden Strecke erfährt die Erregungswelle ein Dekrement der Intensität und der Leitungsgeschwindigkeit. Der geschädigte Nerv nähert sich dem Typus des Difflugienprotoplasmas. Es müssen immer stärkere Reize angewendet werden, damit die Erregungswelle eben über die ganze erstickende Strecke hinweglaufen und durch die normale Nervenstrecke zum Muskel gelangen kann. Während hier also schwächere Reize schon versagen, sind stärkere Reize noch wirksam. Die Kurve der anderen Reizstelle (Fig. 5 bei 1), der Verlauf der Leitfähigkeit verhält sich gerade entgegengesetzt. Die Reizschwelle bleibt hier ganz konstant, nachdem in der Kammer die Erregbarkeit bis zu einem gewissen Grad abgesunken ist. Dann hört die Leitfähigkeit in einem Moment auf sowohl für schwache wie auch für starke Reize. Die Kurve fällt ganz plötzlich in rechtem Winkel bis auf 0. Von der normalen Strecke

aus hören also alle Erregungswellen gleichzeitig auf zu wirken, gleichgültig ob sie durch schwachen Reiz oder den stärksten hervorgerufen werden. Dies beweist, daß alle Erregungswellen in der normalen Nervenstrecke dieselbe Intensität besitzen. Mit anderen Worten: die normale Nervenfaser folgt dem Alles- oder Nichts-Gesetz (Lodholz).

Die Leitfähigkeit ist eine Funktion der Erregbarkeit. Durch Herbsetzung der Erregbarkeit in der Erstickung oder Narkose verwandelt sich die normalerweise isobolische, ohne Dekrement leitende Nervenfaser in eine heterobolische Substanz, die mit Dekrement leitet. Am lokal geschädigten Nerven ließ sich genau die Abhängigkeit des Dekrements von der Strecke feststellen. Die Erregungswelle nimmt nicht proportional der Strecke ab, sondern zuerst schnell, dann mit zunehmender Entfernung immer langsamer. Der Verlauf des Dekrements auf der Strecke ergibt eine Exponentialkurve (Lodholz).

Die Weiterleitung der Erregungswelle geschieht dadurch, daß die Erregung jedes Querschnittes als Reiz für den benachbarten Querschnitt wirkt. Es fragt sich nun, welches Moment der Erregung den Reiz für den nächsten Querschnitt abgibt, welche Energieform die beim Zerfall der Moleküle des einen Querschnittes entsteht, den Zerfall der Moleküle des benachbarten auslöst. In älterer Zeit suchte man diesen Vermittler der Erregungsleitung in der Wärmeenergie. Nach dieser Vorstellung gleicht der Vorgang der Erregungsleitung dem Abbrennen einer Zündschnur. An einer Stelle bringt der Reiz die lebendige Substanz zum Zerfall. Der oxydative Zerfall, die Verbrennung der lebendigen Substanz produziert Wärme, die Erwärmung des nächsten Querschnittes bringt die Moleküle in demselben zum Zerfall, da bei der erhöhten Temperatur die labilen, leicht oxydablen Verbindungen sich mit dem Sauerstoff vereinigen usf., vom Querschnitt zu Querschnitt. So gewinnend nun diese Vorstellung zunächst ist, so stößt man dennoch auf große Schwierigkeiten bei genauerer Prüfung derselben. Die lebendige Substanz des Nerven enthält rund 75% Wasser. Von den 25% Trockensubstanz geht ein großer Teil, ca. 15%, noch auf Stützsubstanzen und Bindegewebe ab. Von den übrig bleibenden 10% muß mindestens die Hälfte auf Reservestoffe gerechnet werden. Es bleiben also höchstens 5% für das eigentliche Substrat der Erregungsleitung. Aber auch von diesem Rest geht noch ein Teil ab, der in jedem Moment im Ruhestoffwechsel zerfällt. Die Verbrennung einer so geringen Menge zerfallsfähiger Substanz müßte also die ganze übrige Masse so stark erwärmen, daß durch diese hindurch die zerfallsfähigen Moleküle des nächsten Querschnitts zum Zerfall gebracht werden können. Dieses Verhalten wäre auch ohne Analogie, denn wir kennen keine explosive Substanz, die in einer solchen Verdünnung die Fähigkeit hätte den Zerfall weiter zu leiten.

In neuester Zeit hat sich eine andere Vorstellung auf Grund der neuen physikalisch-chemischen Erkenntnissen entwickelt (Nernst, Verworn). Danach vermittelt die elektrische Energie die Ausbreitung der Erregung. Der Nerv und der Muskel produziert aktuelle Energie in Form von Elektrizität bei der Erregung. Jede erregte Nerven- oder Muskelstelle ist negativ gegenüber einer ruhenden. Elektrische Potentialdifferenzen können durch den Zerfall in der lebendigen Substanz entstehen, wenn die Diffusion der einen Ionenart schneller erfolgt, als die der anderen. Die Negativität der tätigen Nerven- oder Muskelstelle wäre nach dieser Vorstellung dadurch bedingt, daß die durch den Zerfall frei gewordenen Anionen schneller von der erregten Stelle wegdiffundieren, als die Kationen. Wodurch wird nun die Diffusion der beiden Ionenarten ungleich gemacht? Die neueren physikalisch-chemischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die semipermeablen Membranen elektiv auf die Diffusion gelöster Stoffe wirken. Durch eine semipermeable Membran kann die eine Ionenart durchdiffundieren, während die andere zurückbehalten wird. Auf diese Weise entsteht eine Spannungsdifferenz. In der lebendigen Substanz spielt die elektive Wirkung der semipermeablen Membranen eine große Rolle. Die Zelloberfläche wirkt als solche Membran, indem manche Stoffe vom Medium aus ins Innere der Zelle durchgelassen, andere wieder zurückgehalten werden. Die Oberflächen der Kolloide, die die lebendige Substanz enthält, wirken wie semipermeable Membranen. Nach den Untersuchungen von Bütschli hat das Protoplasma der allermeisten Zellen eine Schaumstruktur, bestehend aus zwei flüssigen Phasen. Die dichtere kolloidale Substanz bildet die Wabenwände. In diese ist der Zerfall der komplexen Moleküle bei der Erregung lokalisiert zu denken. Die frei gewordenen Ionen diffundieren von da aus in die andere Phase, in die Wabeninnenräume. An der Grenzschicht werden die Kationen zurückgehalten. Die erregte Stelle wird negativ. Durch den elektrischen Strom, der aus dem Ausgleich dieser Spannungsdifferenz entsteht, werden die benachbarten Stellen gereizt und zum Zerfall gebracht usf.

5. Refraktärstadium und Ermüdung. Jede Art lebendiger Substanz hat ihren spezifischen funktionellen Stoffwechsel.

Jedes lebendige System hat seine spezifische Energie. Jedes lebendige System hat also die Fähigkeit, die Reize mit spezifischen Erregungen zu beantworten. Diese Fähigkeit ist die spezifische Erregbarkeit der lebendigen Substanzen. Der Reizerfolg hängt von den Eigenschaften des Reizes und von der spezifischen Erregbarkeit ab. Die spezifische Erregbarkeit kann an der Reizschwelle gemessen werden, an der kleinsten Reizintensität, die eben noch eine Erregung hervorzurufen imstande ist.

Nach jeder Erregung sucht die Selbststeuerung des Stoffwechsels das Stoffwechselgleichgewicht und damit auch die spezifische Erregbarkeit des Systems wieder herzustellen. Solange das Stoffwechselgleichgewicht nicht hergestellt ist, ist die spezifische Erregbarkeit des Systems herabgesetzt. Dieses Stadium herabgesetzter Erregbarkeit infolge eines vorhergegangenen erregenden Reizes wird Refraktärstadium genannt.

Das Refraktärstadium wurde zuerst am Herzen entdeckt. Marey fand zuerst, daß während der Systole die Erregbarkeit des Herzens stark herabgesetzt ist. Später hat namentlich Engelmann das Refraktärstadium des Herzens genauer untersucht und seine Dauer bestimmt. Nach ihm verschwindet die Erregbarkeit des Herzens unmittelbar vor der Systole, sie kehrt wieder kurz vor Beginn der Diastole und erreicht ihr Maximum gegen Ende der Diastole.

Lange Zeit galt das Refraktärstadium als eine besondere Eigentümlichkeit des Herzens, bis es von Richet und Broca bei den Neuronen der Hirnrinde wiedererkannt wurde. Sie fanden, daß bei den Ganglienzellen in der motorischen Sphäre des mit Chloral vergifteten Hundes nach jedem elektrischen Reiz eine Periode herabgesetzter Erregbarkeit folgt. Zu Anfang dieses Refraktärstadiums sind auch die stärksten Reize unwirksam, später wirken stärkere Reize, während schwache versagen, bis endlich die ursprüngliche Reizschwelle erreicht wird. Nach den Untersuchungen von Richet und Broca wurde das Refraktärstadium bei anderen nervösen Zentren auch gefunden, so von Zwaardemaker und Lans bei dem Lidreflex, von Zwaardemaker bei dem Schluckreflex, von Verworn bei den sensiblen Ganglienzellen des mit Strychnin vergifteten Rückenmarks usw. Es ist gefunden und gemessen worden bei den verschiedensten lebendigen Systemen, bei dem Muskel, beim Nerven, bei einzelligen Infusorien. Auf Grund dieser Untersuchungen kann das Refraktärstadium als eine aller lebendigen Substanz gemeinsame Erscheinung gelten.

Die spezifische Erregbarkeit eines Systems hängt ab von der Zahl der zerfallsfähigen Moleküle in der Raumeinheit. Bringt ein Reiz einen Teil der zerfallsfähigen Moleküle zum Zerfall, so muß die spezifische Erregbarkeit herabgesetzt sein, so lange, bis durch die Selbststeuerung des Stoffwechsels die Restitution der zerfallenen Moleküle erfolgt. Ist der Reiz maximal, so bringt er alle zerfallsfähige Substanz zum Zerfall. Die Erregbarkeit sinkt also nach maximalen Reizen bis auf 0 ab. Es folgt ein Stadium der absoluten Unerregbarkeit. Diese Periode ist das absolute Refraktärstadium. Auf dieses folgt eine Periode, während der die Erregbarkeit von 0 bis zu ihrer ursprünglichen spezifischen Höhe ansteigt, das relative Refraktärstadium. Während des letzteren hängt es von der Reizintensität ab, ob ein Reiz in einem bestimmten Moment wirkt oder nicht. Zuerst sind nur die stärksten Reize wirksam, allmählich steigt die Erregbarkeit so weit, daß auch die schwachen Reize eine Erregung hervorrufen können.

Bei den isobolischen Substanzen hat jeder Reiz, der überhaupt wirkt, eine maximale Erregung zur Folge. Bei diesen ist also jeder Reiz, der wirkt, auch von einem absoluten Refraktärstadium gefolgt, da jeder Reiz das ganze zerfallsfähige Material zum Zerfall bringt.

Sobald der Reiz die lebendige Substanz zum Zerfall gebracht hat, setzt auch die Restitution ein. Das absolute Refraktärstadium, während dessen die Erregbarkeit gleich 0 ist, ist also nur ein einzelner Augenblick. Experimentell wird allerdings eine meßbare Periode gefunden, während der auch die stärksten Reize unwirksam bleiben. Dies erklärt sich in folgender Weise. Damit der Reiz eine sichtbare resp. am Indikator nachweisbare Erregung hervorrufen kann, muß der Zerfall eine bestimmte minimale Intensität haben, er muß mindestens so viel Energie produzieren, wie der Indikator eben noch nachweisen kann. Die Restitution setzt zwar sofort ein, sie braucht aber eine gewisse Zeit, um wieder so viel zerfallsfähiges Material aufzubauen, wie es die Empfindlichkeitsgrenze des Indikators verlangt. Es ist daher klar, daß die Dauer des absoluten Refraktärstadiums, wie es im Experiment gemessen wird, von der Empfindlichkeit des Indikators abhängt. Tatsächlich ist es keine meßbare Zeitperiode, sondern ein Zeitpunkt.

Es fragt sich nun, wie die Restitution der Erregbarkeit während des relativen Refraktärstadiums stattfindet. Bei einer Reihe von lebendigen Substanzen können wir die Kurve, nach welcher die Erregbarkeit während des relativen Refraktärstadiums ansteigt, auf Grund von experimentellen

Untersuchungen konstruieren. Die Kurve erhalten wir, wenn wir die Zeit als Abszisse, die Erregbarkeit als Ordinate in ein Koordinatensystem eintragen. Die Kurve hat einen logarithmischen Verlauf. Zuerst erfolgt also die Restitution rapide, dann immer langsamer Beim Nerven, der dem Alles- oder Nichtsgesetz folgt, dauert das meßbare absolute Refraktärstadium nach Gotch und Burch bei 12° 0,002 Sekunden. Nach dieser kurzen Zeit ist schon so viel zerfallsfähiges Material restituiert, daß ein zweiter Reiz eine nachweisbare Wirkung hervorrufen kann. Ihre ursprüngliche Höhe erreicht die Erregbarkeit dagegen nach relativ langer Zeit, etwa $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ Sekunden (Thörner). In jüngster Zeit hat Adrian die Restitutionskurve bei den Nervenmuskelpräparat des Frosches experimentell festgestellt. Eine solche Kurve zeigt Fig. 6.

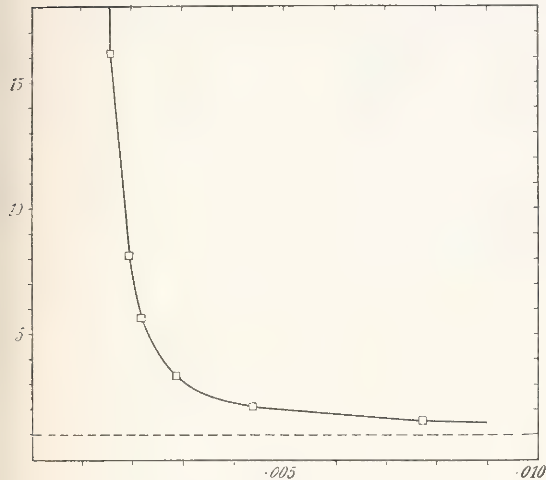


Fig. 6.

Die Abszisse ist die Zeit. Die Ordinaten bedeuten die Reizschwelle. Als Einheit ist die ursprüngliche Reizschwelle genommen.

Die Dauer des Refraktärstadiums hängt ab von der Geschwindigkeit der Restitutionsprozesse. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Prozesse, wie im allgemeinen jeder chemischen Reaktion, nimmt mit steigender Temperatur zu. Dementprechend ist die Dauer des Refraktärstadiums bei höherer Temperatur kleiner als bei niedrigerer.

Weiter ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Restitution abhängig von der Menge des Ersatzmaterials. Vor allem kommt hier der Sauerstoff in Betracht, der beim oxydativen Zerfall verbraucht wird und von dem die lebendige Substanz nicht so viel in ihren Reservedepots hat, als vom organischen Material. Die Dauer des Refraktärstadiums wird daher bei Sauerstoffmangel in die Länge gezogen. Dazu bedarf es keiner absoluten Sauerstoffentziehung. Die Sauerstoffzufuhr zu der Zelle kann den Anforderungen des Ruhestoffwechsels vollauf genügen, während sie den Bedarf in der Erregung, wo der oxydative Zerfall gesteigert ist, nicht mehr zu decken vermag. Es kann also relativer Sauerstoffmangel entstehen.

Die Verwornsche Durchspülungsmethode gestattet es, die Sauerstoffzufuhr zu den nervösen Zentren des Rückenmarks beliebig zu ändern und die Abhängigkeit des Refraktärstadiums der Ganglienzellen vom Sauerstoff zu untersuchen. Durch die Kanüle kann in das Gefäßsystem des Frosches mit Sauerstoff gesättigtes Blut oder sauerstofffreie physiologische Salzlösung geleitet werden. Zwecks Steigerung der Erregbarkeit der Ganglienzellen wird der Frosch mit Strychnin vergiftet, nachdem das Blut aus dem Gefäßsystem durch eine sauerstofffreie Salzlösung verdrängt wurde. Nun wird der künstliche Kreislauf eingestellt. Nach kurzer Zeit ist die Erregbarkeit der sensiblen Zellen des Rückenmarks durch das Strychnin ad maximum gesteigert. Reizt man jetzt einen sensiblen Nerven mit einem Induktionsschlag, so erfolgt ein langdauernder reflektorischer Tetanus der Muskeln. Nach einer Zeit sinkt der Tetanus ab. Wird von neuem gereizt, so erfolgt jetzt ein kürzerer Tetanus. Später werden die Tetani immer kürzer und kürzer, sie dauern nur noch einige Sekunden. In diesem Stadium bemerkt man, daß nach Ablauf einer tetanischen Kontraktion die Reize kurze Zeit unwirksam sind. Die Tetani werden nun immer kürzer, die darauf folgenden Refraktärstadien immer länger. Schließlich reagiert das Präparat statt Tetanis mit Einzelzuckungen auf die Induktionsschläge. Zu dieser Zeit ist das Refraktärstadium bereits sehr in die Länge gezogen. Es dauert bereits mehr als eine Sekunde. Im weiteren Verlauf des Versuches kann die Dauer des Refraktärstadiums sich über mehrere Minuten ausdehnen, bis schließlich die Erregbarkeit vollständig schwindet. Wird jetzt statt der sauerstofffreien eine sauerstoffhaltige Salzlösung oder defibriniertes Ochsenblut durchgespült, so kehrt die Erregbarkeit wieder und die Dauer des Refraktärstadiums nimmt wieder ab. Dieser Versuch zeigt, daß das Refraktärstadium durch Sauerstoffmangel verlängert wird.

In diesem Versuch wurde der Sauerstoffmangel durch Aufhebung der Sauerstoffzufuhr erzeugt. Im normalen Betrieb des Organismus hört die Sauerstoffzufuhr niemals auf. Das Blut führt immer Sauerstoff den Zellen zu. Bei fortgesetzter Reizung entsteht aber relativer Sauerstoffmangel, da die Sauerstoffzufuhr den erhöhten Anforderungen

des Erregungsstoffwechsels nicht mehr nachkommen kann. Auch in diesem Fall kommt es zur Verlängerung des Refraktärstadiums. Das ist die Grundlage der Ermüdung.

Das charakteristische Moment in der Ermüdung ist die Herabsetzung der Erregungsintensität. Je mehr das System ermüdet ist, um so geringer ist die Wirkung einer bestimmten Reizintensität. Um denselben Effekt zu erzeugen, müssen immer stärkere Reize angewendet werden. Mit einem Worte: in der Ermüdung ist die Erregbarkeit herabgesetzt.

Zwei Momente sind es nun, die in der Ermüdung zu einer Herabsetzung der Erregbarkeit führen. Das erste ist, die Verlängerung des Refraktärstadiums infolge relativen Sauerstoffmangels. Je mehr der Sauerstoffmangel fortschreitet, um so mehr wird die Erregbarkeit herabgesetzt. Die Energieproduktion des oxydativen Zerfalls ist um ein vielfaches größer als die des anoxydativen. Je mehr der Sauerstoffmangel fortschreitet, um so mehr gibt der oxydative Zerfall dem anoxydativen Platz, um so geringer wird die Energieproduktion der Erregung, um so geringer die Erregbarkeit.

Das andere Moment wirkt in derselben Richtung. Bei Anwesenheit von genügendem Sauerstoff verläuft der Zerfall bis zu den einfachsten Endprodukten, Kohlensäure und Wasser. Diese können leicht durch Diffusion aus der Zelle entfernt werden. Besteht Sauerstoffmangel, so wird die Verbrennung unvollkommen, es entstehen größere Moleküle, wie Milchsäure, die nicht so leicht diffundieren und daher in der Zelle liegen bleiben. Diese Stoffwechselprodukte wirken lähmend.

Die Wirkung beider Faktoren in der Ermüdung der Ganglienzelle wurde auch mittels der Durchspülungsmethode erkannt (Verworn). Der Versuch hat folgenden Verlauf. Nachdem das Blut durch eine sauerstofffreie physiologische Salzlösung verdrängt wurde, wird das Tier mit Strychnin vergiftet. Sobald das Gift ins Rückenmark eingedrungen ist, wird die künstliche Zirkulation eingestellt. Eine Zeitlang reagiert das Präparat auf Reize mit den charakteristischen Strychnintetanis. Die Tetani werden aber bald kürzer, das Refraktärstadium immer länger. Nach einer Zeit ist die Erregbarkeit geschwunden. Wird jetzt die künstliche Zirkulation mit einer sauerstofffreien Salzlösung in Gang gesetzt, so kehrt in kurzer Zeit die Erregbarkeit wieder. Jetzt werden die Reize — wenn auch mit kürzeren — tetanischen Krämpfen beantwortet. Das dauert jedoch nur kurze Zeit. Bald sinkt die Erregbarkeit wieder und verschwindet vollständig. Jetzt kehrt sie nur wieder, wenn statt der sauerstofffreien eine sauerstoffhaltige Lösung, am besten defibriniertes Ochsenblut, durch die Gefäße geleitet wird. Dieser Versuch zeigt, daß zunächst die Erregbarkeit infolge der Anhäufung der Stoffwechselprodukte absinkt. Nachdem diese durch die künstliche Zirkulation mit sauerstofffreier Lösung aus der Zelle ausgespült wurden, kehrt die Erregbarkeit wieder. Sie ververschwindet dann aber wieder infolge des Mangels an Sauerstoff. Der Versuch zeigt, daß die Ermüdung nichts anderes ist als Erstickung.

Die lähmende Wirkung der Stoffwechselprodukte erklärt sich aus dem Massenwirkungsgesetz. Jede chemische Reaktion wird verlangsamt, wenn eine Zunahme der Reaktionsprodukte in derselben Phase erfolgt. Es ist möglich, daß außer dieser Art lähmenden Wirkung die Stoffwechselprodukte noch auf andere Weise die Erregbarkeit herabsetzen. So scheint ein weiterer lähmender Faktor in der sauren Reaktion gegeben zu sein, die diese Stoffe in der Zelle hervorrufen.

Das erste Symptom der Ermüdung des Muskels ist eine Zunahme der Zuckungshöhe. Diese Erscheinung, die Treppe des Muskels, scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu stehen mit der Tatsache, daß die Erregbarkeit und damit auch die Energieproduktion auf Reize in der Ermüdung absinkt. Dieser scheinbare Widerspruch verschwindet indessen bei näherer Untersuchung. Die Treppe ist bedingt durch die Dehnung der Kontraktionswelle des Muskels. Die Kontraktion verläuft wellenförmig über die Muskelfaser, so daß auf einmal immer nur ein bestimmter Teil desselben sich in kontrahiertem Zustand befindet. In der Ermüdung ist nun der Verlauf der Kontraktionswelle verlangsamt und dadurch ist eine größere Partie der Muskelfaser gleichzeitig in Kontraktion als beim frischen Muskel.

Eine lebendige Substanz galt lange Zeit als unermüdbar, die markhaltige Nervenfaser. Man fand, daß Nerven auch nach stundenlanger Reizung noch ihre Leitfähigkeit und Erregbarkeit behalten. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß auch diese lebendige Substanz ermüdbar ist(Thörner. Ausgehend von der Vorstellung daß die Ermüdung auf der Verlängerung des Refraktärstadiums beruht, wurde zunächst versucht das Refraktärstadium des Nerven zu verlängern. Dies gelang bei der Erstickung des Nerven. Es gelang weiter zu zeigen, daß die Erregbarkeit der erstickenden Nerven durch Reize herabgesetzt werden kann, d. h. daß der Nerv unter diesen Bedingungen ermüdbar ist. Spätere Untersuchungen ergaben dann, daß der Nerv auch bei Anwesenheit von Sauerstoff, ja sogar in Luft

ermüdbar ist. Die Erregbarkeit des Nerven sinkt — wenn auch nicht bis 0 — ab. Wird der Nerv mit einem faradischen Strom in Luft gereizt, so sinkt die Erregbarkeit und damit auch die Erregungsintensität schon nach den ersten Schlägen bis zu einem gewissen Grade ab. Auf diesem Niveau hält sich dann die Erregbarkeit während der Dauer der Reizung. Der Nerv kann sogar mit relativ geringen Reizfrequenzen, 10 bis 12 in der Sekunde, in Luft ermüdet werden.

6. Die Interferenz von Reizwirkungen

Trifft ein Reiz ein lebendiges System während der Wirkung eines anderen Reizes, so wird seine Wirkung unter den veränderten Bedingungen, die der erste Reiz geschaffen hat, geändert. Im Leben der Organismen wirken andauernd Reize auf diese ein, deren Wirkungen miteinander interferieren, daher ist das Verhalten der Organismen fast in jedem Augenblick das Resultat interferierender Reizwirkungen.

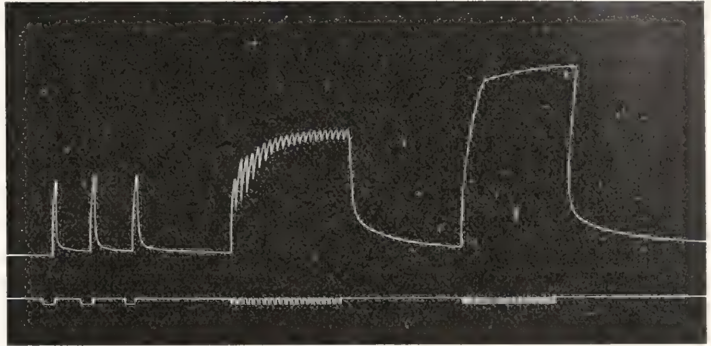


Fig. 7.

In einer Reihe von Fällen ändert sich nur die äußere Wirkung der Reize, ohne daß die Wirkung auf den Stoffwechsel, die jeder Reiz allein hervorruft, anders wäre, als bei alleiniger Wirkung des einzelnen Reizes. Wird der Nerv eines Nervmuskelpräparates mit einzelnen Induktionsschlägen gereizt, so reagiert der Muskel auf jeden Reiz mit einer Einzelzuckung. Läßt man nun die Induktionsschläge frequenter aufeinanderfolgen, so ändert sich der Reizerfolg durch Interferenz. Der Muskel hat jetzt keine Zeit, zwischen den einzelnen Reizen sich vollständig zu strecken. Nach jedem Reiz bleibt ein Verkürzungsrückstand zurück, auf den sich die nächste Kontraktion superponiert (Fig. 7). Diese Form der Kontraktion wird als unvollkommener Tetanus bezeichnet. Wird die Frequenz der Reize noch größer, so bleibt der Muskel während der ganzen Zeit der Reizung kontinuierlich verkürzt, er gibt einen vollkommenen Tetanus. Die Höhe der tetanischen Kontraktion ist größer als die der maximalen Einzelzuckung. Diese beiden charakteristischen Merkmale der tetanischen Kontraktion gegenüber der Einzelzuckung, nämlich die dauernde Verkürzung und die Zunahme der Zuckungshöhe sind die mechanischen Folgen der Zunahme der Reizfrequenz. Nach jedem Reiz erhält die Muskelfaser einen Impuls vom motorischen Nerven durch Vermittlung des Nervenendorgans. Infolge dieses Impulses läuft, von der Stelle des Nervenendorgans ausgehend, eine Kontraktionswelle über die Muskelfaser. Die Länge der Muskelfaser übertrifft die der Kontraktionswelle, so daß bei Einzelreizung nur eine Strecke der Muskelfaser gleichzeitig sich in kontrahiertem Zustand befindet (Fröhlich). Folgen nun die Reize so schnell aufeinander, daß eine zweite Kontraktionswelle an der Muskelfaser entsteht, ehe noch die erste vollständig abgelaufen ist, so kann sich die Muskelfaser einerseits zwischen den beiden Reizen nicht vollständig strecken, andererseits ist jetzt eine längere Strecke der Muskelfaser gleichzeitig kontrahiert, die Gesamtverkürzung daher eine stärkere als bei Einzelreizung. Der äußere Effekt ist aber doch ein anderer infolge der Interferenz. Selbstverständlich ändert sich der Erfolg der einzelnen Reize ebenfalls durch Ermüdung. Aber die beiden charakteristischen Momente der tetanischen Kontraktion, die dauernde Verkürzung und die Zunahme der Zuckungshöhe, sind lediglich mechanische Folgen der Reizfrequenzerhöhung. — Solche Interferenzwirkungen, bei denen die Wirkung der einzelnen Reize auf den Stoffwechsel die gleiche bleibt und trotzdem der äußere Effekt sich ändert, können wir als mechanische Interferenzwirkungen bezeichnen. Zu diesen gehören auch die Interferenzwirkungen, bei denen die beiden interferierenden Reize an zwei verschiedenen Teilen desselben Systems angreifen, z. B. an zwei verschiedenen Organen desselben Organismus. Ein solcher Fall ist die Interferenz der Thigmotaxis mit der Galvanotaxis bei den heterotrichen Infusorien.

Wichtiger sind die echten Interferenzwirkungen, bei denen die Wirkung der miteinander interferierenden Reize auf den Stoffwechsel durch die Interferenz geändert wird. Wir können sie als metabolische

Interferenzwirkungen den mechanischen gegenüberstellen. Von vornherein können wir hier drei Fälle unterscheiden: die Interferenz von lähmenden Reizen miteinander, die Interferenz von lähmenden mit erregenden Reizen und die Interferenz von erregenden Reizen miteinander.

Ein Beispiel für die Interferenz von Lähmungen zeigen die Untersuchungen über Wärmelähmung und Erstickung des Nerven. Bei erhöhter Temperatur ist das Sauerstoffbedürfnis des Nerven gesteigert. Der Nerv kommt in den Zustand des Sauerstoffmangels. Seine Erregbarkeit sinkt ab. Das ist die Wärmelähmung des Nerven. Wird nun gleichzeitig dem Nerven der Sauerstoff entzogen, so entwickelt sich die Lähmung viel schneller. Die beiden lähmenden Reize verstärken sich in ihrer Wirkung.

Bei Interferenz eines erregenden Reizes mit einer lähmenden wird die Wirkung des ersteren abgeschwächt. Das zeigen z. B. die Veränderungen der Erregbarkeit in einer lokal erstickten Nervenstrecke. Durch den lähmenden Reiz wird die Intensität des Stoffwechsels herabgesetzt. Die Erregbarkeit sinkt ab, infolgedessen wird die Wirkung des erregenden Reizes vermindert. Andererseits wird die Lähmung durch den erregenden Reiz noch sekundär gesteigert, infolge der Ermüdung, die auf jede Erregung folgt. So sinkt die Erregbarkeit des erstickenden Nerven schneller, wenn man den Nerven faradisch reizt.

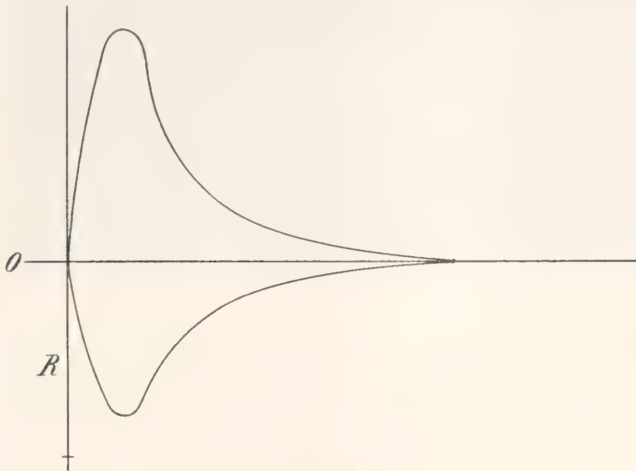


Fig. 8.

Die Wirkung von zwei erregenden Reizen kann sich gegenseitig abschwächen oder verstärken. Die Hemmungserscheinungen sind Interferenzwirkungen, bei denen die Wirkung erregender Reize sich abschwächt. Sie spielen im Geschehen des Nervensystems eine wichtige Rolle, sowohl für die Koordination der Bewegungen im Rückenmark, wie auch für den Ablauf der Erregungen in der Großhirnrinde, die die physiologischen Grundlagen der psychischen Prozesse darstellen.

Ueber den Mechanismus der Hemmung entwickelte zuerst Hering eine Vorstellung, die außer ihm hauptsächlich von Gaskell und Meltzer vertreten und früher allgemein angenommen wurde. Nach dieser Vorstellung kommt die Hemmung durch Erregung der beiden antagonistischen Stoffwechselphasen, der Assimilation und der Dissimilation zustande. Die Wirkung eines erregenden Reizes besteht in der Steigerung der Dissimilation, in einer Störung des Stoffwechselgleichgewichts nach der dissimilatorischen Seite hin. Wirkt ein zweiter „hemmender" Reiz gleichzeitig ein, der die assimilatorische Phase des Stoffwechsels erregt, so wird dadurch die Wirkung des ersten Reizes aufgehoben.

In neuerer Zeit haben sich Bedenken gegen diese Vorstellung aus allgemein-physiologischem Standpunkt erhoben, die schließlich zum Verlassen der alten Anschauung und Aufstellung einer neuen Theorie geführt haben (Verworn). Vor allem ist kein Fall bekannt, in dem ein Reiz eine plötzliche Steigerung der Assimilation hervorrufen würde. Der einzige Fall, in dem ein Reiz primär die Assimilation steigert, ist das gesteigerte Wachstum bei Vermehrung der Nährmaterialien. Selbstverständlich kommt dies hier gar nicht in Betracht. Ferner zeigten experimentelle Untersuchungen, daß im Zentralnervensystem nur dissimilatorische Erregungen geleitet werden, eine Leitung von besonderen „hemmenden" Impulsen, die die Assimilation steigern, kann also gar nicht angenommen werden.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben nun gezeigt, daß der Hemmung ein anderer Vorgang zugrunde liegt, der der dissimilatorischen Erregung ebenfalls antagonistisch ist, die dissimilatorische Lähmung.

Jeder erregende Reiz hat eine Steigerung des Zerfalls und eine Herabsetzung der Erregbarkeit zur Folge. Das Schema einer solchen Einzelerregung würde Figur 8 darstellen. In dem doppelten Koordinatensystem stellt die Abszisse die Zeit, die Ordinate nach oben die Erregungsintensität, nach unten die Erregbarkeitsherabsetzung dar. Punkt 0 ist die Höhe des Ruhestoff-

wechsels. Wie die obere Kurve zeigt, setzt der Zerfall mit einer gewissen Geschwindigkeit ein, erreicht dann ein Maximum und sinkt dann in Form einer logarithmischen (s. S. 571) Kurve ab. Entsprechend verhält sich die Kurve der Erregbarkeitsherabsetzung.

Eine Interferenzwirkung entsteht nun, wenn die Wirkung eines zweiten Reizes beginnt, ehe noch die des ersten vollständig abgeklungen ist. Die Wirkung des zweiten Reizes ist abhängig von seiner Intensität, vom Zeitpunkt, in dem er anfängt zu wirken und von der spezifischen Erregbarkeit des Systems.

Wirkt z. B. ein Reiz im Punkte x von geringer Stärke (Fig. 9), so wird er als unterschwelliger Reiz keine nachweisbare Wirkung hervorrufen. Wirkt zur selben Zeit ein stärkerer Reiz, der die Reizschwelle in diesem Zeitpunkt überschreitet, so ist eine zweite Erregung die Folge. Ist der zweite Reiz ebenso stark als der erste, so ist die Erregung, die er hervorruft, absolut schwächer als die erste Erregung, denn der zweite Reiz findet in der Raumeinheit weniger zerfallsfähige Substanz vor, da ein Teil desselben durch den ersten Reiz zum Zerfall gebracht worden ist; er fällt in das relative Refraktärstadium der ersten Erregung. Ist der erste Reiz maximal, so kann der zweite nur das zum Zerfall bringen, was schon vom Zerfall des ersten Reizes her restituiert worden ist. Die ist immer der Fall bei isobolischen Systemen, bei denen jeder Reiz maximal wirkt. Bei den heterobolischen Systemen ist zwar die zweite Erregung absolut kleiner, doch kann die Gesamterregung nach dem zweiten Reiz durch Summation höher werden, indem der zweite Reiz noch zerfallendes Material vom ersten Reiz her vorfindet, und seine Wirkung sich zu dem Rest der Erregung addiert (Fig. 10).

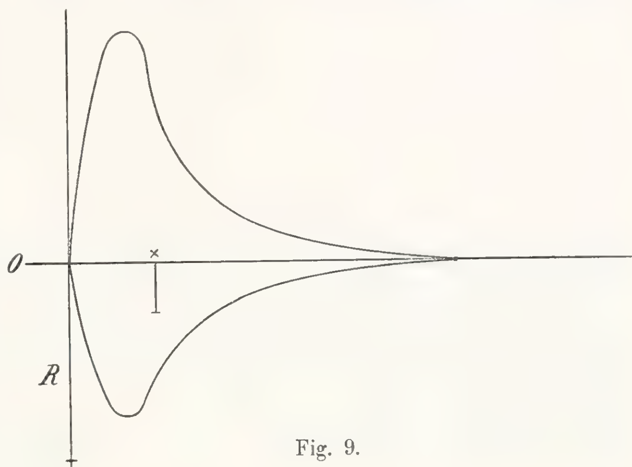


Fig. 9.

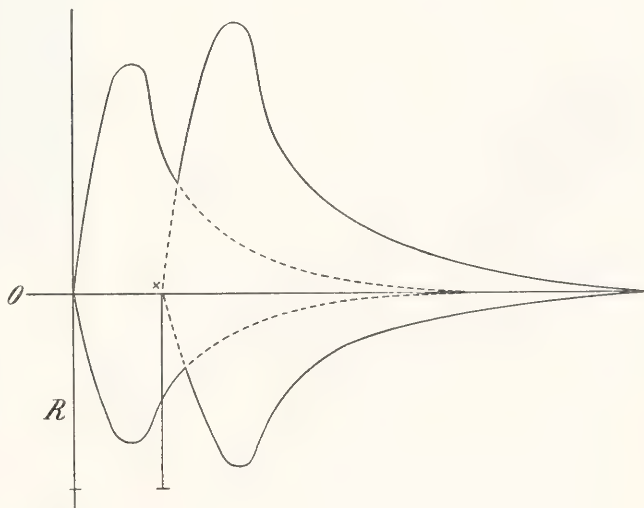


Fig. 10.

Dieselbe Reizintensität wirkt nun verschieden je nach dem Zeitpunkt, in dem der zweite Reiz einwirkt. Ein Reiz von derselben Intensität, der kurze Zeit nach dem ersten Reiz unterschwellig bleibt und keine nachweisbare Erregung hervorruft, ist wirksam, wenn er später eintrifft, wenn die Restitution schon mehr fortgeschritten ist.

Die Wirkung einer bestimmten Reizintensität ist also einerseits durch das zeitliche Intervall zwischen beiden Reizen bedingt. Andererseits hängt die Wirkung ab von der spezifischen Erregbarkeit des Systems, denn von dieser hängt die Geschwindigkeit der Restitutionsprozesse, also der zeitliche Verlauf der Erregung ab.

Auf Grund dieser Vorstellungen über die Interferenz von zwei Reizen kann man nun die Wirkung einer Reizserie darstellen, die für das Zustandekommen der Summation und der Hemmung von besonderer Bedeutung ist. Figur 11 stellt die Wirkung einer

Reizserie schematisch dar. Die Intensität und die Frequenz der Reizung bleibt konstant. Zu Anfang wird zwar die Wirkung der einzelnen Reize absolut kleiner, die Höhe der Gesamterregung wächst aber durch Summation. Die Bedingungen für Summation werden zunächst immer günstiger. Indem nämlich die Gesamthöhe der Erregung wächst, nimmt auch der Erregungsrückstand zu, den jede neue Erregung vorfindet, denn eine stärkere Erregung klingt langsamer ab als eine schwächere. Die fortschreitende Ermüdung wirkt aber bald der Summation entgegen. Erstens wird die absolute Höhe der Einzelerregungen immer kleiner, da jeder Reiz weniger zerfallsfähiges Material vorfindet. Zweitens wird die Restitution, die von neuem zerfallsfähiges Material aufbaut, immer mehr verlangsamt. Infolgedessen sinkt die Höhe der Erregung, bis sie unter der Schwelle der nachweisbaren Reizwirkung (S) ein Gleichgewicht erreicht. Die Reizung ist nun unterschwellig geworden. Jeder Reiz bringt nur noch so viel lebendige Substanz zum Zerfall, die sich zwischen zwei Reizen restituiert. Das System ist relativ auf die Reizintensität refraktär, d. h. gehemmt. Die Hemmung kommt also durch Verlängerung des Refraktärstadiums zustande.

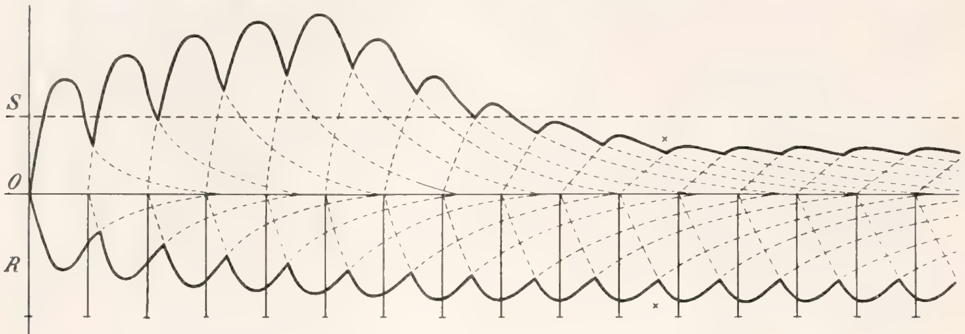


Fig. 11.

Sehr klar zeigen diesen Mechanismus die Hemmungen, die sich in den sensiblen Neuronen des mit Strychnin vergifteten Rückenmarks abspielen (Tiedemann) (Fig. 12). Wird in dem Stadium der Ermüdung, in dem das Refraktärstadium bereits merklich verlängert und die Erregbarkeit abgesunken ist, ein sensibler Nerv des mit Strychnin vergifteten Frosches mit rhythmischen Induktionsschlägen von geringer Frequenz gereizt, so beantwortet das Präparat jeden Reiz mit einer Einzelzuckung des zum Registrieren benutzten Muskels. Wird nun die Reizfrequenz erhöht, indem z. B. der Neffsche Hammer des Induktoriums als Unterbrecher benutzt wird, so erfolgt eine Anfangszuckung mit nachfolgender Hemmung. Nur der erste Reiz wird mit einer Zuckung beantwortet, während der folgenden Reizung bleibt das Präparat in Ruhe. In diesem Stadium ist die Ermüdbarkeit nämlich bereits groß, das Refraktärstadium stark verlängert. Bei langsamer Reizung kann sich in der Ganglienzelle nach jedem Reiz so viel restituieren, daß der folgende Reiz genug zerfallsfähiges Material vorfindet. Bei frequenter Reizung kann die Restitution nicht mehr Schritt halten, der zweite Reiz fällt in das Refraktärstadium der ersten Erregung usf. Wird die Reizfrequenz wieder vermindert, so hört die Hemmung wieder auf, jeder Reiz wird wieder mit einer Zuckung beantwortet.

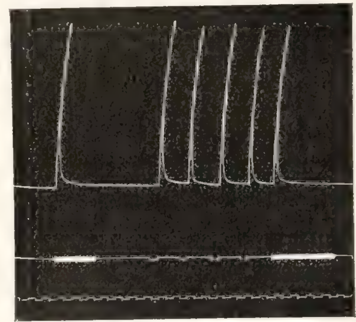


Fig. 12.

Der Hemmung entgegengesetzt ist die Summation der Erregungen, deren Mechanismus ebenfalls auf Kurve 11 dargestellt ist. Durch Summation kann ein Gleichgewicht auf einem höheren Niveau entstehen als es der Höhe der einzelnen Erregungen entspricht. Unterschwellige Reize, deren Wirkung einzeln unter der Schwelle der nachweisbaren Erregung bleibt, können sich zu nachweisbaren Erregungen summieren. Diese Erscheinungen sind unter dem Namen

Bahnung oder scheinbare Bahnung in den Ganglienzellen beschrieben.

Im allgemeinen ist die Höhe des Gleichgewichts abhängig von der Intensität und Frequenz der Reize und von der spezifischen Erregbarkeit des Systems. Dauernde Erregungen, bei denen ein Gleichgewicht oberhalb der Schwelle der nachweisbaren Erregung besteht, werden als Tonus oder tonische Erregungen bezeichnet.

Die Interferenzwirkung von zwei oder mehreren Reizserien läßt sich aus der Wirkung einer Reizserie ableiten. Im einfachsten Fall, wenn die Reizintensität und die Frequenz dieselbe ist, ist die Wirkung von zwei Reizserien gleich der einer Serie, bei der die Frequenz auf das Doppelte erhöht ist.

Solche Interferenzwirkungen von Reizserien spielen sich in den Ganglienzellen ab, denen von mehreren Richtungen aus durch die Nervenfortsätze anderer Neuronen rhythmische Erregungsserien zugeleitet werden. Im Rückenmark besteht der einfachste Reflexbogen aus drei Neuronen (Verworn, Vészi): dem Spinalganglienneuron, dem sensiblen Neuron und aus dem motorischen Neuron. Eine Erregung, die z. B. von einem Hautsinnesorgan ausgeht und zu einer reflektorischen Kontraktion führt, verläuft durch die beiden Fortsätze des Spinalganglienneurons, den sensiblen Nerven und die sensible Wurzel ins Rückenmark, wo sie durch die Kollateralen des Spinalganglienneurons in die sensible Ganglienzelle des Hinterhorns gelangt. Von hier aus verläuft sie weiter durch Kollateralen des Neurits in die motorische Ganglienzelle, die dann die Impulse durch den motorischen Nerven zum Muskel sendet. In der motorischen Ganglienzelle, in der letzten gemeinsamen Strecke, treffen sich die Erregungsserien, die von verschiedenen sensiblen Bahnen aus mit verschiedener Intensität ankommen. Die Erregungen erfahren im Verlauf durch das Rückenmark ein verschieden starkes Dekrement ihrer Intensität. Beim Frosch kommen z. B. die Erregungen, die durch Reizung der 9. sensiblen Wurzeln entstehen, mit relativ großer Intensität zu den motorischen Ganglienzellen des Musculus gastrocnemius (Vészi). Faradische Reizung der 9. sensiblen Wurzel hat eine relativ starke tonische Erregung in der motorischen Ganglienzelle zur Folge. Dementsprechend kontrahiert sich der Muskel relativ stark tetanisch (Fig. 13 unteres Signal). Die Erregungen von der 8. sensiblen Wurzel erfahren ein größeres Dekrement. Bei faradischer Reizung der 8. sensiblen Wurzel (oberes Signal) kontrahiert sich der Musculus gastrocnemius nur schwach. Wird nun die 9. sensible Wurzel gereizt und gleichzeitig auch die 8., so hemmen sich die beiden Erregungsserien in der motorischen Ganglienzelle. Bei alleiniger Reizung der 9. Wurzel entsteht ein Gleichgewicht oberhalb der Schwelle der nachweisbaren Erregung, eine tonische Erregung. Wird nun die Frequenz gesteigert so wird die Reizung unterschwellig, d. h. bei der erhöhten Frequenz fällt jeder Reiz in das Refraktärstadium des vorhergehenden. Bei der Hemmung der 9. durch die 8. hintere Wurzel genügen die schwachen Erregungen der 8. Wurzel, um das Gleichgewichtsniveau herabzudrücken. Zu Beginn der Reizung der 8. Wurzel ist eine Steigerung der Erregung eine „Nase" an der Kurve in vielen Fällen zu erkennen. Zuerst erfolgt nämlich eine Summation der Erregungen, die dann aber gleich von der Hemmung gefolgt wird, infolge der Verlängerung des Refraktärstadiums.

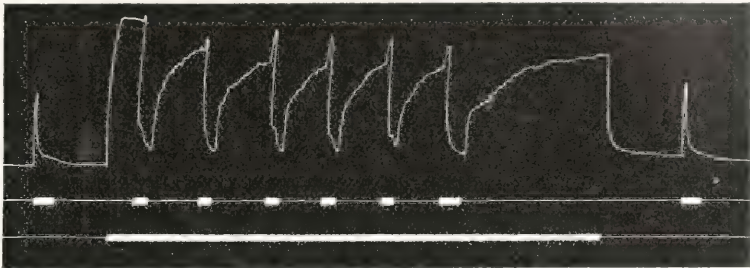


Fig. 13.

Derselbe Mechanismus liegt auch den antagonistischen Hemmungen zugrunde. Besteht in der Ganglienzelle eines Muskels, z. B. eines Flexors einer Extremität, eine tonische Erregung, so daß der Flexor tetanisch kontrahiert ist, und erfolgt dann ein Reiz, der den Antagonisten des Flexors, den Extensor zur Kontraktion veranlaßt, so erfolgt gleichzeitig eine Erschlaffung des Flexors. In diesem Fall kommen die Erregungen, die der Reiz hervorruft, mit relativ großer Intensität zu den motorischen Ganglienzellen des Extensors, und veranlassen eine tonische Erregung in denselben. Die Folge ist die Kontraktion des Extensors. Zu den motorischen Ganglienzellen des Flexors kommen die Erregungswellen in stark abgeschwächtem

Zustand. Sie bewirken hier eine Hemmung der bestehenden tonischen Erregung. Die Folge ist die Erschlaffung des Flexors.

7. **Die taktischen Reizwirkungen.** Eine Gruppe von Reizwirkungen, die schon seit alter Zeit die Aufmerksamkeit der Beobachter gefesselt und vielfach auch Gelegenheit zu mystischen Spekulationen gegeben hat, sind die taktischen Reizwirkungen oder Tropismen. Das charakteristische Moment bei allen diesen Reizwirkungen besteht darin, daß der Reiz einen richtenden Einfluß auf die Bewegung von Organismen ausübt.

Die taktischen Reizwirkungen spielen bei den Bewegungen der Pflanzen eine große ändert, wenn der Zustand der Organismen sich verändert, daß sie also von der Erregbarkeit abhängig ist. Aber wenn auch für die Bewegungen der höheren Tiere der Begriff der Taxis nicht angewendet wird, finden wir auch bei diesen echte taktische Reizwirkungen bei den Zellen, die gewissermaßen als Einzellige im Organismus der Metazoen leben, wie bei den Leukocyten, Spermatozoen usw. Ja, manche Tatsachen lassen sogar vermuten, daß während der Entwickelung der Metazoen in vielen Fällen die Wachstumsrichtung der Zellen durch taktische Reize bestimmt wird.

Jede Reizqualität kann taktisch wirken. Je nach der Qualität des Reizes wird von

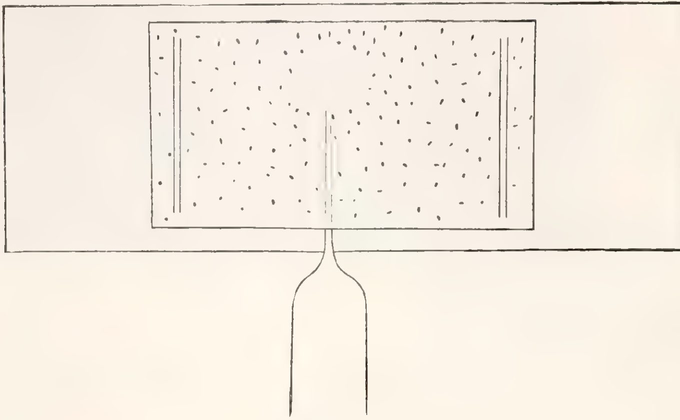


Fig. 14a.

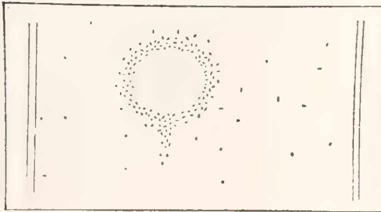


Fig. 14b.

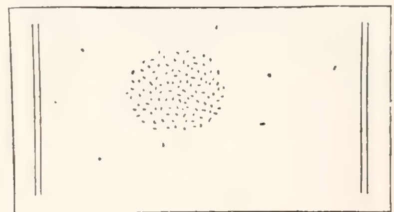


Fig. 14c.

Rolle. Im Tierreich finden wir sie von den freilebenden Protisten bis zu den höchstentwickelten Tieren hinauf verbreitet. Zwischen den Bewegungen der höheren Organismen, deren Richtung ebenfalls durch Reize bestimmt wird, und den typischen Tropismen der niederen Tiere läßt sich keine scharfe Grenze ziehen. Die Unterscheidung beruht hauptsächlich darauf, daß mit dem Begriff der Taxis außer der Bestimmung der Richtung auch die Vorstellung einer mit fast maschinenmäßiger Sicherheit und Unabänderlichkeit verlaufenden Reaktion verbunden wird. Selbstverständlich gilt das nur bis zu einem gewissen Grade, denn es ist bekannt, daß die taktische Reaktion sich

Chemotaxis, Phototaxis, Galvanotaxis, Thermotaxis usw. gesprochen. Die Wirkung der mechanischen Reize wird Thigmotaxis genannt, wenn es sich um Berührung mit festeren Körpern handelt. Die Wirkung eines anderen mechanischen Reizes, der Flüssigkeitsströmung, wird als Rheotaxis bezeichnet. Geotaxis heißt die richtende Wirkung der Schwerkraft.

Je nachdem ob die Bewegung nach der Reizquelle hin oder von dieser weg erfolgt, unterscheidet man positive und negative Chemotaxis, Phototaxis usw. In vielen Fällen ist das eine Frage der Reizintensität. Bringt man z. B. in einen Tropfen aus einer Kultur eines Wimperinfusors, Paramaecium

aurelia, in dem die einzelnen Infusorien gleichmäßig im Wasser verteilt und nach allen möglichen Richtungen schwimmend sich befinden, mit Hilfe einer Kapillarpipette einen Tropfen Schwefelsäure in der Verdünnung 1:100000 (Fig. 14a), so beobachtet man nach kurzer Zeit, daß die Paramaecien sich in dem Schwefelsäuretropfen ansammeln (Fig. 14c), während das umgebende Wasser allmählich frei von Paramaecien wird. Macht man dagegen denselben Versuch mit einem Tropfen Schwefelsäure in der Verdünnung 1:10000, so sieht man, daß der Schwefelsäuretropfen von den Paramaecien verlassen wird (Fig. 14b). Sie sammeln sich jetzt in einem dem Tropfen konzentrischen Kreis an, in einer Entfernung vom Tropfen, wo die Kontraktion der diffundierenden Schwefelsäure geringer ist. Die Paramaecien sind also positiv chemotaktisch gegenüber Schwefelsäure 1:100000, negativ chemotaktisch gegenüber Schwefelsäure 1:10000 (Jennings).

Eine taktische Wirkung kann sowohl durch erregende wie auch durch lähmende Reize hervorgebracht werden. Schickt man durch einen Wassertropfen, in dem sich eine große Amöbe etwa von der Art Amoeba proteus befindet, die gleichzeitig nach mehreren Richtungen Pseudopodien ausstreckend ihr Protoplasma bald in der einen, bald wieder in der anderen Richtung vorfließen läßt, einen schwachen konstanten Strom, so beobachtet man im Moment der Schließung eine starke kontraktorische Erregung an der der Anode zugekehrten Seite der Amoebe. An dieser Seite werden die Pseudopodien schnell eingezogen, die ganze Seite kontrahiert sich stark, indem die Oberfläche die Form einer Halbkugel annimmt. Auf der kathodischen Seite dagegen findet keine Kontraktion statt. Die Folge ist, daß das Protoplasma nach dieser Richtung vorströmt, so daß sich hier gewissermaßen ein großes Pseudopodium bildet, in das das Protoplasma dauernd vorfließt. Die Amöbe hat jetzt die Form von Amoeba limax angenommen und kriecht dauernd nach der Richtung der Kathode (Verworn). In diesem Fall bewirkt der Reiz eine kontraktorische Erregung an der Anodenseite der Amöbe und dadurch kommt die Bewegung nach der Kathode zustande.

Ein Beispiel für taktische Wirkung durch Lähmung bietet die Thigmotaxis von Paramaecium. Stößt ein schwimmendes Paramaecium an einen festeren Körper an, so bleibt er unter Umständen in Kontakt mit demselben. In diesem Fall beobachtet man, daß die Wimpern, die den festen Körper berühren, gehemmt sind, sich nicht bewegen. Die Hemmung erstreckt sich mehr oder weniger auch auf die anderen Wimpern. Die benachbarten Wimpern können ebenfalls stillstehen und auch die Tätigkeit der anderen Wimpern ist verlangsamt. In diesem Fall wirkt der mechanische Reiz lähmend auf die Wimpertätigkeit. Die taktische Wirkung kommt durch lokale Lähmung der Wimpertätigkeit zustande.

Die taktischen Wirkungen gaben vielfach Veranlassung zu mystischen Spekulationen. Man sprach von „anziehenden“ und „abstoßenden Kräften“. Selbstverständlich sind dies bloß Worte, mit denen der Mechanismus der Erscheinung keineswegs erklärt ist.

Die Theorie des Mechanismus der taktischen Reizwirkungen muß zunächst die Frage beantworten, wie die Achseneinstellung der freibeweglichen Organismen erfolgt, d. h. wie es kommt, daß ein freischwimmender Organismus seine Körperachse und damit auch seine Bewegungsrichtung unter dem Einfluß des Reizes in bestimmter Weise einstellt. Je nach der Art der Lokomotion der Protisten sind bezüglich des Mechanismus der Achseneinstellung nach Verworn drei Typen zu unterscheiden.

Ein Beispiel für die Achseneinstellung von amöboiden Zellen liefert die oben beschriebene Galvanotaxis der Amöben. In diesem Fall bewirkt der Reiz eine einseitige kontraktorische Erregung, wodurch das Vorfließen des Protoplasmas nach der anderen Seite hin bedingt wird. Der Reiz wirkt also nicht gleichmäßig auf den ganzen Körper der Amöbe ein, sondern die der Anode näherliegende Seite verhält sich anders als die Kathodenseite. Im allgemeinen kommt eine taktische Wirkung dann zustande, wenn der Reiz ein Potentialgefälle hat. Chemotaxis z. B. kommt nur zustande, wenn die Konzentration eines chemischen Stoffes im Medium ungleichmäßig ist. Bringt man z. B. einen Tropfen Schwefelsäure in den Wassertropfen, in dem sich Paramaecien befinden, so diffundiert die Säure weiter. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle der Säure im Wasser. Ebenso gehört es zur Thermotaxis, daß ein Teil des Mediums wärmer ist als die anderen, daß also ein Temperaturgefälle besteht. Wenn sich nun eine Amöbe in einem Medium befindet, in dem ein Konzentrationsgefälle eines chemischen Stoffes befindet, der kontraktorisch erregend auf das Protoplasma wirkt, so wird diejenige Seite des Körpers stärker sich kontrahieren, die der größeren Konzentration zugewendet ist. Die Folge ist das Vorfließen des Protoplasmas und das Fortkriechen der Amöbe nach der entgegengesetzten Seite hin, ebenso wie bei der Galvanotaxis nach der Kathode

(Fig. 15). Das ist der Mechanismus der negativen Chemotaxis. Dasselbe gilt auch für andere Reizqualitäten. — Es ist noch nicht experimentell entschieden, ob bei der Gal-

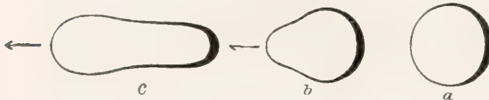


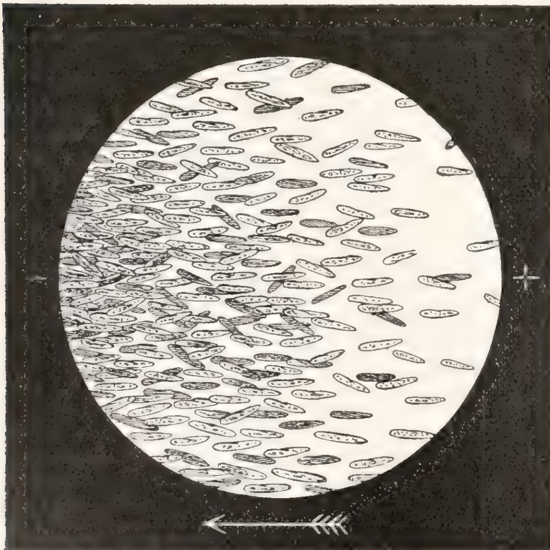
Fig. 15.

vanotaxis der Amöbe der Strom an der Kathodenseite eine der kontraktorischen Erregung entgegengesetzte Wirkung, nämlich eine expansorische Erregung hervorruft. Bei der kontraktorischen Erregung des Protoplasmas wird die Oberflächenspannung lokal erhöht. Die Erhöhung der Oberflächenspannung ist eine Folge der veränderten chemischen Beschaffenheit des Protoplasmas, die Folge des durch den Reiz hervorgerufenen oxydativen Zerfalls. Die Expansion, die lokale Herabsetzung der Oberflächenspannung, scheint dagegen durch die Aufnahme des Sauerstoffs in das Protoplasma bedingt zu sein, denn bei Sauerstoffentziehung hört die expansorische Phase, das Ausstrecken der Pseudopodien bei Amöben auf, das Protoplasma nimmt Kugelform an (S. 551). Es ist nun noch nicht näher untersucht, ob auch die Aufnahme des Sauerstoffs durch Reize beschleunigt oder ob die Oberflächenspannung auf anderem Wege lokal erniedrigt werden kann. Jedenfalls ist es für die Erklärung der positiven Chemotaxis der amöboiden Zellen notwendig anzunehmen, daß durch chemische Substanzen die Oberflächenspannung lokal herabgesetzt werden kann.

Den zweiten Typus repräsentieren die Flagellaten, die sich mittels einer Geißel bewegen. Schlägt die am Vorderende des Körpers befindliche Geißel gleichmäßig stark nach beiden Richtungen, so bewegt sich das Geißelinfusor in gerader Richtung vorwärts, ebenso wie ein Ruderboot, an dessen Vorderende das Ruder gleichmäßig starke Schläge nach links und rechts ausführt. Schlägt dagegen die Geißel nach der einen Seite, z. B. nach links stärker, so dreht sich das Vorderende des Tieres nach rechts, ebenso wie das Boot sich dreht, wenn das Ruder stärker nach rechts schlägt. Befindet sich nun eine solche Zelle im Potentialgefälle eines Reizes, z. B. im Konzentrationsgefälle einer chemischen Substanz, die erregend auf die Geißeltätigkeit wirkt, so wird die Kontraktion der Geißel nach der Seite der größeren Konzentration stärker sein als nach der anderen, denn die kontraktile Substanz dieser Seite wird stärker erregt. Infolgedessen dreht sich das Vorderende des Infusors nach der anderen Seite so lange, bis es seine Achse in der Richtung des Kontraktionsgefälles eingestellt hat (Fig. 16). Das Geißelinfusor schwimmt in der Richtung des Konzentrationsgefälles weiter. Sobald diese Richtung verlassen wird, tritt derselbe Mechanismus der Achseneinstellung in Tätigkeit.



Fig. 16.


Fig. 17.

Der dritte Typus der Achseneinstellung findet sich bei den Ciliaten, die sich durch den Schlag zahlreicher Wimpern bewegen. Ein Fall, dessen Mechanismus sehr genau analysiert ist, ist die Galvanotaxis von Paramaecium (Verworn, Ludloff, Wallengren). Schickt man durch einen Tropfen mit Paramaecien einen schwachen konstanten Strom, so stellen sich die Paramaecien in die Richtung der Stromlinien ein, und

schwimmen nach der Kathode hin, wo sie sich schließlich ansammeln (Fig. 17). Beobachtet man mit stärkerer Vergrößerung das Verhalten eines einzelnen Paramaeciums, so sieht man, daß nach Schließung des Stromes die der Anode näher gelegenen Wimpern stärker schlagen als die anderen. Die Wirkung des Stromes ist also eine Erregung der Wimpertätigkeit an der Anodenseite. Ist das Tier vor der Schließung des Stromes z. B. so orientiert, daß seine Schwimmrichtung einen beliebigen Winkel mit der Stromrichtung bildet, so werden nach Schließung des Stromes die Wimpern derjenigen Körperseite stärker schlagen, die nach der Anode zugewendet ist. Die Folge ist die Drehung des Vorderendes nach der anderen Seite hin, ebenso wie ein Ruderboot seinen Kiel nach links dreht, wenn die Ruder der rechten Seite stärker arbeiten als die der linken. Das Paramaecium dreht sich so lange, bis seine Längsachse in der Richtung des Stromes eingestellt ist. Das Vorderende ist nach der Kathode gekehrt, das Paramaecium schwimmt nach der Kathode. Die Wimpern der hinteren Körperseite, die jetzt der Anode näher liegen, schlagen stärker als die der Vorderhälfte. Dies hat aber keine Drehung mehr zur Folge, da der Schlag der Wimpern an der hinteren Hälfte des Infusors an beiden Körperseiten gleichmäßig verstärkt ist. Sobald das Paramaecium aus der Richtung des Stromes sich herausdreht, tritt derselbe Mechanismus der Achseneinstellung von neuem in Wirkung. Das Paramaecium schwimmt also dauernd in der Richtung des Stromes nach der Kathode. Der Mechanismus der Achseneinstellung besteht also darin, daß die Wimpern der einen Seite stärker erregt werden als die der anderen. Befindet sich ein Wimperinfusor in einem Medium, in dem ein Konzentrationsgefälle eines chemischen Stoffes, der erregend auf die Wimpertätigkeit wirkt, herrscht, so tritt derselbe Mechanismus in Wirkung. Die nach der größeren Konzentration zugekehrte Seite wird stärker erregt und das Vorderende dreht sich nach der entgegengesetzten Richtung (Fig. 18). Ebenso

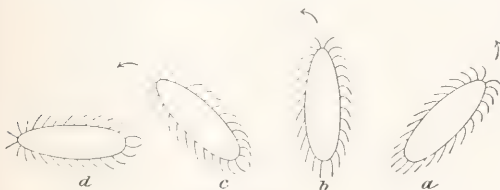


Fig. 18.

einfach ist auch die Drehung nach der Reizquelle hin zu verstehen. Wenn z. B. der Reiz lähmend auf die Wimpertätigkeit wirkt, werden die Wimpern derjenigen Seite schwächer schlagen, die der Reizquelle zugewendet ist. Die Folge ist die Drehung des Vorderendes nach der Reizquelle hin.

Das gemeinsame Prinzip in diesen drei Typen des Achseneinstellungsmechanismus ist folgendes. Die Reizintensität ist ungleichmäßig, es besteht ein Potentialgefälle. Infolgedessen wird eine Seite des Tieres stärker beeinflußt als die andere. Dadurch kommt eine Drehung der Körperachse, je nachdem ob der Reiz erregend oder lähmend wirkt, von der Reizquelle weg oder nach der Reizquelle hin, zustande.

In vielen Fällen haben die taktischen Reizwirkungen einen anderen komplizierteren Mechanismus, der mehr an die Reaktionen der höheren Organismen erinnert. Dies ist namentlich der Fall bei den höher organisierten Infusorien, deren Zellkörper eine Anzahl besonders differenzierter Organoide enthält. Bei diesen kommen Reaktionen vor, die an die Reflexe der höheren Tiere erinnern und als Zellreflexe bezeichnet werden. Wenn z. B. sich Paramaecien in einem Gefäß befinden, dessen eine Hälfte beschattet, die andere dagegen der Erwärmung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, so gibt ein Individuum, das im Schwimmen mit dem Vorderende vom kälteren in den wärmeren Teil hineinkommt, an der Grenze die Fluchtreaktion. Diese Reaktion besteht darin, daß das Paramaecium sich plötzlich rückwärts bewegt, dann seine Körperachse dreht und in einer neuen Richtung weiterschwimmt (Jennings). Beim Uebergang von der wärmeren Hälfte in die kältere findet keine Fluchtreaktion statt. Auf diese Weise werden die Paramaecien, die einmal die wärmere Hälfte des Gefäßes verlassen haben, in der kälteren zurückbehalten. Das Endresultat ist die Ansammlung der Paramaecien in der kälteren Hälfte des Gefäßes.

Zweifellos kommen solche Mechanismen bei höher organisierten Protisten vor. Das vordere Körperende vieler Ciliaten scheint besonders erregbar zu sein. Von dieser Stelle aus wird die Fluchtreaktion ausgelöst, so oft die Infusorien beim Schwimmen durchs Medium unter veränderte Bedingungen kommen, die als Reiz wirken. Es ist aber verfehlt, diesen Mechanismus als allgemeines Prinzip für die Erklärung der taktischen Reizwirkungen aufzustellen. Vor allem kommt ein solches Verhalten für die niederen Organismen, wie die amöboiden Zellen, gar nicht in Betracht. Bei diesen handelt es sich bloß um Kontraktion oder Expansion des Protoplasmas, von Fluchtreaktion zu sprechen hat hier keinen Sinn. Ferner

erfolgen auch bei den höher organisierten Infusorien keineswegs alle taktischen Wirkungen in dieser Weise, wie es der experimentell sehr genau analysierte Fall der Galvanotaxis der Ciliaten zeigt. Von Fluchtreaktion kann nur gesprochen werden, wenn sich an einer Stelle des Mediums die Bedingungen plötzlich ändern, nicht aber bei einem konstanten Potentialgefälle. Eine taktische Wirkung im konstanten Potentialgefälle haben wir aber in zahlreichen Fällen, so in der Galvanotaxis oder Geotaxis der Paramaecien, in der Phototaxis der Euglenen usw.

8. Der Mechanismus der Lähmung. Die Wirkung der lähmenden Reize besteht in der Herabsetzung der Intensität der Stoffwechselvorgänge. Der Gesamtstoffwechsel ist die Resultante aus dem Zusammenwirken einer großen Zahl von Partialprozessen. Die Lähmung jedes solchen Partialgliedes bringt eine Störung des Gesamtstoffwechsels mit sich. Ein Fall, in dem alle Partialprozesse des Stoffwechsels durch einen Reiz gelähmt werden, ist gegeben in der Wirkung der Kälte auf die Zellen der poikilothermen Tiere. Bei Herabsetzung der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Lebensvorgänge wie die jeder chemischen Reaktion nach der van t' Hoffschen Regel ab.

Aber auch in diesem Fall ist es nicht wahrscheinlich, daß die Intensität all der verschiedenen Partialprozesse in gleichem Maße herabgesetzt wird. Die meisten lähmenden Reize wirken auf ganz bestimmte Glieder aus der großen Anzahl der chemischen Vorgänge, die den Stoffwechsel einer Zelle zusammensetzen.

Es scheint nun, daß ein bestimmter Teilvorgang, der sich auch gegenüber der Wirkung der erregenden Reize als besonders labil gezeigt hat, auch von den verschiedenen lähmenden Reizen in erster Linie eine Herabsetzung seiner Intensität erfährt. Es handelt sich um den oxydativen Stoffwechsel. Eine Reihe von Lähmungen ließ sich auf die Lähmung des Sauerstoffwechsels zurückführen.

Den Typus dieser Lähmungen bildet die Erstickung. Bei Entziehung des Sauerstoffs geht der oxydative Zerfall immer mehr in den anoxydativen über. Da die Energieproduktion des letzteren eine viel geringere ist, wird die Wirksamkeit erregender Reize herabgesetzt. Die Erregbarkeit sinkt. Im anoxydativen Stoffwechsel entstehen statt der einfachen Endprodukte CO_2 und Wasser größere Moleküle, die nicht so leicht aus der Zelle durch Diffusion entfernt werden können. Diese Stoffwechselprodukte wirken wiederum lähmend.

Einen Fall von Erstickung als sekundäre Reizwirkung der erregenden Reize haben wir in der Ermüdung. Die Ermüdung beruht auf der Verlängerung des Refraktärstadiums infolge relativen Sauerstoffmangels.

Zum selben Typus gehört auch die Wärmelähmung. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit jeder chemischen Reaktion zu, und zwar nach der van t'Hoffschen Regel pro 10° Temperaturzunahme um das Zwei- bis Dreifache. Die Gültigkeit der van t'Hoffschen Temperaturregel wurde in zahlreichen Fällen auch für die Lebensvorgänge nachgewiesen. Die primäre Wirkung der Temperaturerhöhung ist also eine Beschleunigung der Stoffwechselvorgänge. In der Tat wächst z. B. die Erregbarkeit der Nervenzentren des Frosches bei Erwärmung, so daß die Frösche zwischen 32° bis 40° auf die schwächsten Reize mit starken tetanischen Krämpfen reagieren, wie in der Strychninvergiftung (Winterstein). Bald aber sinkt die Erregbarkeit bis auf 0 herab, die Nervenzentren sind gelähmt. Diese Wärmelähmung ist reversibel. Aber die einfache Abkühlung beseitigt die Lähmung allein nicht. Kühlt man die Nervenzentren in Abwesenheit von Sauerstoff ab, so kehrt die Erregbarkeit nicht wieder. Dies ist nur der Fall, wenn ihnen bei der Abkühlung auch Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird. Daraus geht hervor, daß es sich in der Wärmelähmung um einen Fall von Erstickung handelt. Die Menge von Sauerstoff, die bei niedriger Temperatur für den Bedarf des Stoffwechsels genügt, reicht für den erhöhten Sauerstoffbedarf des in der Wärme beschleunigten Stoffwechsels nicht mehr aus, es entsteht relativer Sauerstoffmangel, die lebendige Substanz erstickt. Denselben Mechanismus zeigt auch die Wärmelähmung des Nerven. Bei höherer Temperatur erstickt der Nerv schneller als bei niedrigerer (Thörner). Andererseits tritt die Wärmelähmung des Nerven bei höherer Temperatur ein, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs größer ist, als wenn weniger Sauerstoff dem Nerven zur Verfügung steht.

Auch der Mechanismus der Narkose beruht auf der Lähmung des Sauerstoffwechsels. Die Narkose ist eine akute Erstickung (vgl. den Artikel „Narkose“).

Es wäre aber unrichtig anzunehmen, daß jede chemische Substanz, die lähmend wirkt, ein Narkotikum ist, und in derselben Weise auf die lebendige Substanz einwirkt. Ja selbst die Narkotika können außer der Lähmung des Sauerstoffwechsels noch andere Wirkungen haben, die besonders bei höheren Konzentrationen auftreten. Es sind dies Veränderungen des Protoplasmas, die wahrscheinlich durch Fällung kolloidaler Stoffe

entstehen und zu tiefgehenden irreversiblen Schädigungen der Zelle führen.

Literatur. ***M. Verworn,*** *Allgemeine Physiologie, 5. Aufl. Jena 1909.* — ***Derselbe,*** *Die Biogenhypothese. Eine kritisch-experimentelle Studie über die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Jena 1905.* — ***Derselbe,*** *Irritability. London 1913.* — ***W. Biedermann,*** *Elektrophysiologie. Jena 1895.* — ***L. Luciani,*** *Physiologie des Menschen. Deutsche Ausgabe. Jena 1907. Bd. 3: Allgemeine Muskel- und Nervenphysiologie.* — ***A. Pütter,*** *Vergleichende Physiologie. Jena 1911.* — ***Th. Ziehen,*** *Leitfaden der physiologischen Psychologie. Jena 1906.*

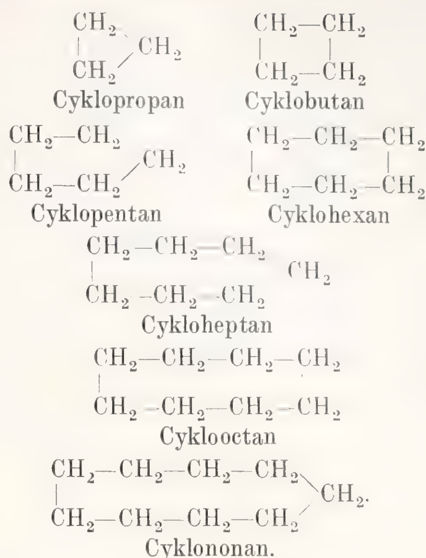
J. Vészi.

Isocyklische Verbindungen.

1. Allgemeines über isocyklische Verbindungen. 2. Gesättigte isocyklische Verbindungen, Derivate von C_nH_{2n}. 3. Ungesättigte isocyklische Verbindungen, Derivate von C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. 4. Isocyklische Verbindungen C_nH_{2n-6}, das Benzol und seine Derivate, das Cykloheptatriën und die Cyklooctatriëne. 5. Das Cyklooctatetraën C_nH_{2n-8}. 6. Spezielles über Cykloparaffine und Cykloolefine. 7. Alkohole der Cykloparaffinreihe, insbesondere Cyklohexanole. 8. Cyklische Ketone. 9. Cyklische Carbonsäuren, Stereoisomerie der Dicarbonsäuren und aller anderen Disubstitutionsprodukte der Cykloparaffine.

1. Allgemeines über isocyklische Verbindungen. Zu den isocyklischen[1]) oder carbocyklischen Verbindungen rechnet man alle diejenigen Kohlenstoffverbindungen, in deren Formel die Kohlenstoffatome ohne Zwischengliederung andersartiger Atome ringförmig miteinander verknüpft sind. Die isocyklischen Verbindungen stehen also den heterocyklischen gegenüber, deren Ringe aus verschiedenen Gliedern (Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefelfatomen usw.) bestehen. Man kennt drei-, vier-, fünf-, sechs-, sieben-, acht- und neungliedrige Ringsysteme; tricarbocyklische, tetracarbocyklische usw. Verbindungen.

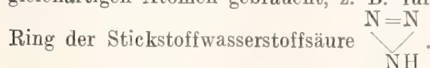
2. Gesättigte isocyklische Verbindungen, Derivate von C_nH_{2n}. Ein Teil der isocyklischen Verbindungen leitet sich ab von den Grundkohlenwasserstoffen, den Polymethylenen C_nH_{2n}. Die Haupttypen sind:



Diese Kohlenwasserstoffe zeigen eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit. Ihre Wasserstoffatome sind auf direktem Wege schwer durch andere Atome oder Atomgruppen zu substituieren. Sie sind sehr beständig gegen Oxydationsmittel und zeigen kein Bestreben zu Additionsreaktionen. Ihre Halogen-, Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminoderivate sind Verbindungen, die sich ganz ähnlich verhalten, wie die Halogenalkyle, Alkohole, Säuren und Alkylamine. Die Polymethylene und ihre Abkömmlinge reihen sich also eng an die gesättigten aliphatischen Verbindungen und an deren Stammkörper, die Paraffine C_nH_{2n+2} an. Sie sind trotz ihrer Formel C_nH_{2n} und trotz ihrer Isomerie mit den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, den Alkylenen oder Olefinen, doch zu den gesättigten Verbindungen zu zählen. Man hat sie daher auch Cykloparaffine, und die Gesamtheit aller Verbindungen als alicyklische Verbindungen bezeichnet. Die Gleichheit des chemischen Charakters der Paraffine C_nH_{2n+2} und der Cykloparaffine C_nH_{2n} spiegelt sich auch in einem Grundzuge ihrer Strukturformeln wieder. Ebenso wie in den Formeln der Paraffine z. B. des Propans $CH_3—CH_2—CH_3$ wird auch in den Formeln der Cykloparaffine zur Bindung der einzelnen Kohlenstoffatome untereinander immer nur die geringst mögliche Anzahl von Valenzen verwendet, so daß also derartige Bindungsverhältnisse, ganz gleich, ob die Kohlenstoffatome in kettenförmiger oder ringförmiger Anordnung vorhanden sind, stets der Ausdruck des gesättigten chemischen Charakters sind.

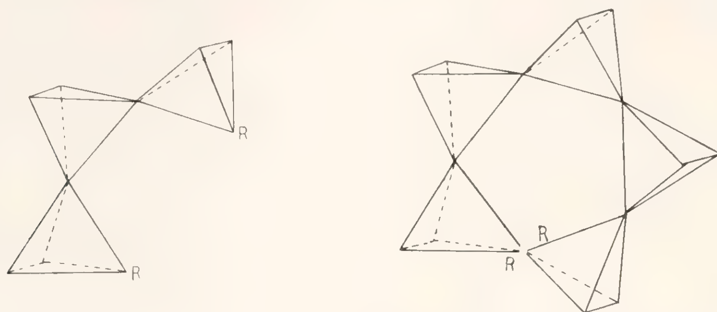
Die verschiedengliedrigen Ringsysteme sind von sehr abweichender Festigkeit. Die

[1]) Die Bezeichnung „isocyklisch" wird auch in weiterem Sinne für alle Ringsysteme aus gleichartigen Atomen gebraucht, z. B. für den Ring der Stickstoffwasserstoffsäure



Verbindungen der Cyklopentan- und der Cyklohexanreihe sind die beständigsten; sie werden leicht gebildet und schwer zerlegt. Ringbildung und Ringsprengung, diese beiden entgegengesetzten Vorgänge, stehen also in einem sehr nahen, ursächlichen Zusammenhange.

Diese Tatsachen haben ihre Erklärung gefunden in der „v. Baeyerschen Spannungstheorie", die sich ihrerseits stützt auf die von Le Bel und van't Hoff begründete Stereochemie des Kohlenstoffatomes. Nach dieser Lehre stellt das Methan CH_4 ein regelmäßiges Tetraeder vor, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom zu denken ist, und nach dessen Ecken seine vier, mit Wasserstoffatomen abgesättigten Valenzen gerichtet sind. Der Winkel, den diese Richtungslinien oder Tetraederachsen miteinander bilden, ist 109° 28′. Sind nun in den Homologen des Methans solche Tetraeder derart miteinander verknüpft, daß ihre Schwerpunkte in einer Ebene liegen, so erhält man beispielsweise für das Propan $CH_3 . CH_2 . CH_3$ und für das Normalpentan $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ folgende Symbole:



Man erkennt, daß die Entfernung der mit R bezeichneten Tetraederecken in dem Propansymbol viel größer ist als in dem Pentansymbol. Sollen nun aus diesen beiden Kohlenwasserstoffsymbolen durch Verknüpfung der beiden R-Ecken die entsprechenden Polymethylensymbole des Cyklopropans und des Cyklopentans werden, so müssen die Richtungsachsen eine Ablenkung aus ihrer normalen Lage nach innen erfahren. Beim Cyklopropan, welches als ein gleichseitiges Dreieck zu denken ist, beträgt der Winkel, den die Achsen miteinander bilden müssen 60°, beim Cyklobutan (als Quadrat gedacht) 90°, beim Cyklopentan (als gleichseitiges Fünfeck) 108° usf. Der Ablenkungswinkel einer jeden Achse ist beim Uebergang

vom Propan zum Cyklopropan $= \frac{1}{2}\,(109^0 28' - 60^0) = +\,24^0\,44'$
„ Butan zum Cyklobutan $= \frac{1}{2}\,(109^0 28' - 90^0) = +\,9^0\,44'$
„ Pentan zum Cyklopentan $= \frac{1}{2}\,(109^0 28' - 108^0) = +\,0^0\,44'$.

Wächst die Gliederzahl der Kohlenstoffketten und der korrespondierenden Kohlenstoffringe, so müssen die Achsen bei der Schließung des Ringes eine Ablenkung in entgegengesetztem Sinne, nach außen erfahren. Der Ablenkungswinkel ist beim Uebergang

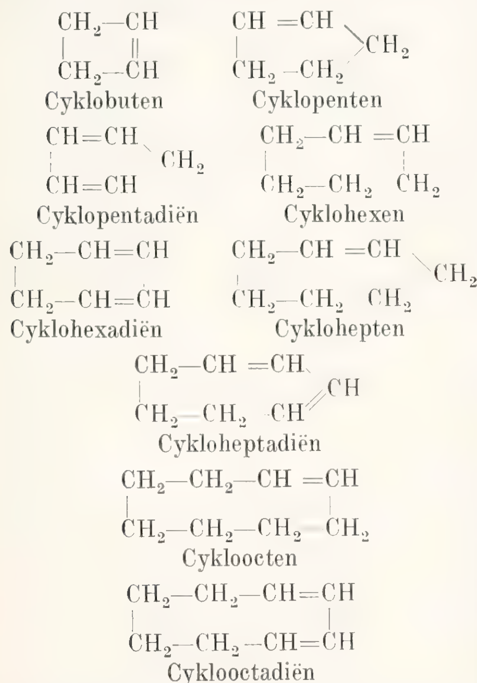
vom Hexan zum Cyklohexan $= \frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 120^0) = -5^0\,16'$
„ Heptan zum Cykloheptan $= \frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 128^0\,34') = -9^0\,33'$
„ Octan zum Cyklooctan $= \frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 135^0) = -12^0\,51'$
„ Nonan zum Cyklononan $= \frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 140^0) = -15^0\,16'$.

Die Größe des Ablenkungswinkels ist also ein Maß für die „Spannung" im Ringe und demgemäß auch für die Beständigkeit einer jeden gesättigten carbocyklischen Verbindung.

Mit diesen Vorstellungen stehen in bestem Einklang die kalorimetrischen Konstanten der Polymethylenverbindungen. Die Verbrennungswärme des Cyklohexans C_6H_{12} ($2\ C_3H_6$) = (939,1 Cal.) ist um 47,7 Cal. niedriger als das doppelte der Verbrennungswärme des Cyklopropans C_3H_6 ($2 \times 499{,}4 = 998{,}8$ Cal.). Die Verbrennungswärme des Cyklopentans beträgt $^5/_6$ von der des Cyklohexans. Der größeren Spannung im Ringe entspricht der größere Energieinhalt der Verbindung.

3. Ungesättigte isocyklische Verbindungen, Derivate von C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. Neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen

C_nH_{2n} existieren noch große Gruppen anderer cyklischer Kohlenwasserstoffe mit einer Minderzahl von Wasserstoffatomen z. B. C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. Solche Verbindungen addieren mit großer Leichtigkeit eine paare Anzahl einwertiger Atome oder Atomgruppen, z. B. Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure u. a. m. Sie werden durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert, verhalten sich also wie die ungesättigten aliphatischen Verbindungen oder Olefine, und werden daher auch „alicyklische ungesättigte Verbindungen" oder „Cykloolefine" genannt. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen mußte dazu führen, in ihren Formeln Doppelbindungen anzunehmen und diesen auch dieselben Funktionen zuzuschreiben als in den Aethylenverbindungen. Einige solcher Kohlenwasserstoffe sind:

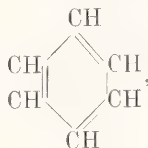


Die Symbole haben eine, oder zwei Doppelbindungen in benachbarter, „konjugierter" Folge. In keinem dieser Symbole besteht der Ring aus stetig, miteinander abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen. Es sind immer Ringteile mit mindestens zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen vorhanden. Die nicht durchweg konjugierten Doppelbindungen dieser ringförmigen Symbole sind also gerade so wie die Doppelbindungen der kettenförmigen Symbole des Propens $CH_3—CH = CH_2$, des Butens $CH_3 . CH_2 . CH = CH_2$ der formale Ausdruck für den ungesättigten Charakter der hierher gehörigen Kohlenstoffverbindungen.

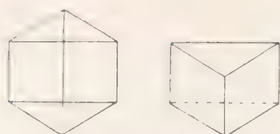
Eine stereochemische Betrachtungsweise der alicyklischen ungesättigten Verbindungen betreffs ihrer Beständigkeit in Anlehnung an die „Spannungstheorie" hat sich bisher als nicht unbedingt notwendig gezeigt.

4. Isocyklische Verbindungen C_nH_{2n-6}. Das Benzol und seine Derivate. An die eben besprochenen Verbindungen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} reihen sich naturgemäß die Verbindungen an, die sich vom dem Benzol C_nH_{2n-6} ableiten. Die zunächst liegende Annahme, daß das Benzol und seine Homologen in verstärktem Maße den Charakter der Olefine oder Cykloolefine aufweisen würden, hat sich nicht bestätigt. Das Additionsvermögen der Benzolkohlenwasserstoffe ist sehr wenig hervorstechend. Zwar lagern sich Wasserstoff und die Halogene in paarer Anzahl an, jedoch nicht mit besonderer Leichtigkeit und immer nur unter besonderen Bedingungen. Halogenwasserstoffe und Schwefelsäure werden nicht addiert. Hierzu kommt noch, daß die Verbindungen C_nH_{2n-6} Reaktionen zeigen, die man nicht bei Olefinen und Cykloolefinen kennt, z. B. nicht den leichten Austausch von Wasserstoff gegen die Nitro- und Sulfonsäuregruppe, d. h. also die leichte Bildung von Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$ und Benzolsulfonsäure $C_6H_5 . SO_3H$ bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Schließlich zeigen auch die Derivate des Benzols z. B. die Phenole $C_6H_5 . OH$ und das Anilin $C_6H_5 . NH_2$ ein von den aliphatischen Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ und von den Alkylaminen $C_nH_{2n+1}NH_2$ stark abweichendes Verhalten.

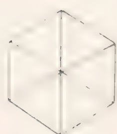
Das Benzol und seine Derivate, das ganze große Heer der aromatischen Verbindungen, haben also einen besonderen Charakter, so daß die zuerst von Kekulé aufgestellte Cyklohexatriënformel



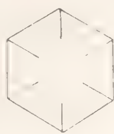
mit drei Doppelbindungen nicht bedingungslos angenommen werden konnte. Schon Kekulé selbst hat Hilfshypothesen zur Stütze seiner Formel aufstellen müssen. Und später haben andere Forscher, wie Claus, Ladenburg, Armstrong, v. Baeyer u. a. die Sechseckformel in mehr oder weniger großem Maße modifiziert und andere Symbole aufgestellt.



Ladenburg, Prismenformel.

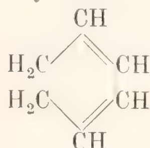


Claus, Diagonalformel



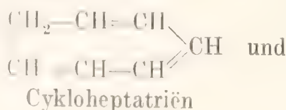
Armstrong-Baeyer, Centrische Formel

Es ist hier nicht der Platz auf das Für und Wider dieser Symbole einzugehen, da dies in anderen Kapiteln dieses Handbuches (vgl. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate) ausführlich geschehen ist. Nur sei im Hinblick auf das Folgende erwähnt, daß Thiele die Sonderstellung des Benzols und seiner Derivate in direkter Anlehnung an das Kekulésche Schema durch die restlose Konjugation der Doppelbindungen, d. h. durch den steten Wechsel zwischen den doppelten und einfachen Bindungen (ohne Zwischengliederung mehrerer einfacher Bindungen) zu begründen versucht hat. Seine Theorie stützt sich darauf, daß Verbindungen mit benachbarten Doppelbindungen häufig nur an den Enden des konjugierten Systems addieren z. B. Derivate des Butadiëns $CH_2 = CH—CH = CH_2$ nur unter Bildung von $R'CH_2—CH = CH—CH_2R'$. Sind nun, wie im Cyklohexatriën keine Enden des konjugierten Systems zu erkennen, so kann auch die Addition entweder nicht oder nur unter besonderen Bedingungen stattfinden. Sind dagegen wie im Cyklohexadiën

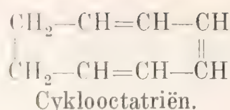


Enden des konjugierten Systems vorhanden, so erfolgt die Addition ebenso leicht wie im Butadiën.

Das Cykloheptatriën und die Cyklooctatriëne. Der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6} entsprechen ferner zwei erst jüngst von Willstätter dargestellte Kohlenwasserstoffe, das Cykloheptatriën und das Cyklooctatriën.



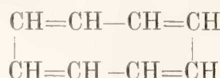
Cykloheptatriën



Cyklooctatriën.

Diese beiden Verbindungen verhalten sich in bezug auf Additions- und Oxydationsreaktionen genau so, wie das oben erwähnte Cyklohexadiën und wie das Cyklopentadiën, also wie die Olefine. Der ungesättigte Charakter aller dieser Verbindungen prägt sich in den Formeln mit nicht restloser Konjugation der Doppelbindungen aus.

5. Das Cyklooctatetraën C_nH_{2n-8}. Ist die Thielesche Theorie richtig, so muß ein Cyklooctatetraën

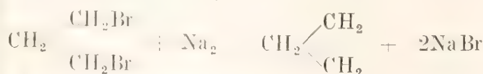


mit restloser Konjugation der Doppelbindungen sich wie das Benzol verhalten. Ein Kohlenwasserstoff, der nach den bisherigen Untersuchungen die obige Formel hat, ist jüngst von Willstätter dargestellt worden. Er addiert Brom mit großer Leichtigkeit, ferner auch Wasserstoff unter Bedingungen, unter denen das Benzol nicht hydriert wird. Er wird durch Kaliumpermanganat momentan oxydiert und ist nicht leicht substituierbar. Das Cyklooctatetraën hat also, entgegen der Voraussetzung, den typischen Charakter eines Olefins.

Diese Tatsachen sprechen gegen die Thielesche Theorie und gegen alle bisherigen Benzoltheorien, so daß also das alte Problem, ein befriedigendes Symbol für die Konstitution des Benzols und aller seiner Derivate zu finden, immer noch nicht als vollauf gelöst betrachtet werden kann. Ein Versuch die zentrische Formel v. Baeyers zu modifizieren, liegt bereits vor.

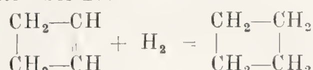
Für die nun folgende Beschreibung der wichtigsten isocyklischen Verbindungen ist hier nicht das sonst übliche Einteilungsprinzip nach der Gliederzahl der Ringsysteme gewählt worden, sondern vielmehr ein System nach dem chemischen Charakter der Verbindungen. Es werden also nicht zuerst die tricarbocyklischen, dann die tetracarbocyklischen Verbindungen usw. aufgezählt, sondern der Reihe nach die Kohlenwasserstoffe, dann die Alkohole, die Ketone und die Carbonsäuren, soweit sie ein theoretisches oder allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen.

6. Spezielles über Cykloparaffine und Cykloolefine. Darstellung von Cykloparaffinen. 1. Aus aliphatischen Dihalogenverbindungen und Natrium, z. B.



α, γ-Dibrompropan (Trimethylenbromid).

2. Durch Reduktion synthetisch gewonnener Cykloolefine mit Wasserstoff und Nickel bei erhöhter Temperatur z. B. Cyklobutan aus Cyklobuten bei 100°.



Cyklohexan entsteht beim Ueberleiten von Benzoldämpfen und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 180 bis 250°.

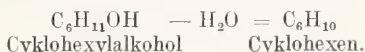
3. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Halogencykloparaffine, eine besonders bei gliederreicheren Kohlenwasserstoffen angewandte Methode



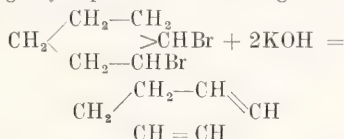
Darstellung von Cykloolefinen. 1. Durch Halogenwasserstoffentziehung aus Halogencykloparaffinen



2. Durch Wasserentziehung aus cyklischen Alkoholen



3. Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Dihalogencykloparaffinen. Bildung von Diënen.



Cykloparaffine. Cyklopropan (Trimethylen) C_3H_6 ist ein leicht zu verdichtendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. Es ist der unbeständigste aller cyklischen Kohlenwasserstoffe, isomer mit Propylen $CH_3—CH=CH_2$. Cyklopropan wird im Gegensatz zu Propylen nicht durch Permanganat oxydiert. Beide Kohlenwasserstoffe liefern aber mit Wasserstoff in Gegenwart fein verteilten Nickels bei höherer Temperatur Propan mit Jodwasserstoff Propyljodid, das Cyklopropan langsamer als das Propylen. Cyklopropan addiert im Sonnenlichte Brom zu α,γ-Dibrompropan $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, Propylen bildet mit Brom schon in der Dunkelheit das α,β-Dibrompropan $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (wesentlicher Unterschied der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe, Konstitutionsbeweis). Der Ring des Cyklopropans wird also sehr leicht geöffnet, leichte Bildung von Propanderivaten.

Cyklobutan C_4H_8. Sdp. 11—12°. Beständig gegen Wasserstoff, Brom, Jodwasserstoffsäure und Permanganat. Großer Unterschied vom Cyklopropan. Der Vierring ist viel beständiger als der Dreiring.

Cyklopentan C_5H_{10}. Sdp. 50°, verhält sich ganz wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff.

Cyklohexan C_6H_{12}. Sdp. 81°, Schmp. +6°, bildet mit seinen Homologen den Hauptbestandteil des kaukasischen und galizischen Petroleums, der Naphta. Sie führen daher den Sammelnamen Naphtene und werden unter dieser Bezeichnung in einem besonderen Kapitel dieses Handbuches beschrieben.

Cyklohexan zerfällt oberhalb 300° über Nickel partiell in Benzol und Wasserstoff, aus denen es bei niedrigerer Temperatur entsteht.

Cykloheptan (Suberan) C_7H_{14}. Sdp. 117°.

Cyklooctan. Schmp. 11,5°.

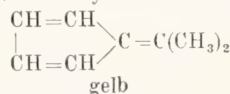
Cyklononan. Sdp. 170—172°.

Cykloolefine. Cyklobuten C_4H_6. Sdp. 2°. Addiert Brom unter Bildung von $C_4H_6Br_2$.

Cyklopenten C_5H_8. Sdp. 45°. Wird durch Ozon in ein Ozonid $C_5H_8O_3$ verwandelt, das bei der Zersetzung mit Wasser Glutardialdehyd $CHO.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$ liefert.

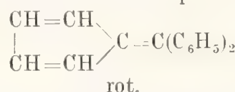
Cyklopentadiën (Pentol) C_5H_6. Sdp. 41°, findet sich im Vorlauf des Rohbenzols aus dem Steinkohlenteer. Polymerisiert sich spontan bei niederer Temperatur zu Dicyklopentadiën $C_{10}H_{12}$, und bei höherer Temperatur zu Polycyklopentadiënen $(C_5H_6)_n$. Die Polymeren zerfallen bei der Destillation restlos in das Monomere.

Die Methylengruppe des Cyklopentadiëns ist infolge der lockernden Wirkung der benachbarten Aethylenradikale sehr reaktiv, ebenso wie in den Diketonen, Ketonsäureestern, Dicarbonsäureestern mit dem Radikal $O=C.CH_2.C=O$. Kalium bildet Cyklopentadiënkalium C_5H_5K, Oxalsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat den Cyklopentadiënoxalester $C_5H_5.CO.COOC_2H_5$, salpetrige Säure ein Isonitrosoderivat. Aldehyde und Ketone kondensieren sich mit Cyklopentadiën zu den farbigen Fulvenen; so entsteht z. B. Dimethylfulven aus Aceton



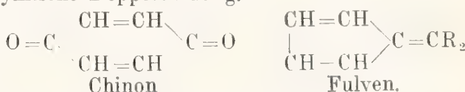
gelb

Diphenylfulven aus Benzophenon



rot.

Die Farbe der Fulvene wird hervorgerufen durch ihre chinoidartige Konstitution. Das Chinon hat zwei cyklische und zwei semicyklische Doppelbindungen, die Fulvene haben außer den beiden cyklischen nur eine semicyklische Doppelbindung.



Chinon Fulven.

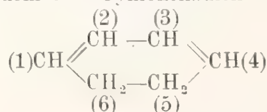
Man kann daher die Fulvene als halbchinoide Verbindungen bezeichnen.

Hexacarbocyklische Olefine haben nahe Beziehungen zu den Terpenen und Hydroterpenen (s. d.).

Cyklohexen (Tetrahydrobenzol) C_6H_{10}. Petroleumähnlich, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit Sdp. 83—84°.

Homologe des Cyklohexens sind in großer Zahl bekannt. 1. Methyl-4. isopropylhexene sind das Carvomenthen und das Menthen (siehe bei Terpenen).

Cyklohexadiëne (Dihydrobenzole) existieren in zwei Isomeren, dem $\Delta^{1,3}$-Cyklohexadiën und dem $\Delta^{1,4}$-Cyklohexadiën



```
        (2)    (3)
       CH — CH2
(1)CH ⫽          \ CH(4).
       \ CH2 — CH ⫽
        (6)    (5)
```

Die Bezeichnung der einzelnen Ringglieder ist aus den Formeln zu ersehen. Das Zeichen Δ bezeichnet die Doppelbindung; die Indices hinter Δ beziehen sich auf diejenigen Kohlenstoffatome, von denen die Doppelbindungen ausgehen.

Beide Isomeren sind lauchartig riechende, bei 81,5° siedende Flüssigkeiten, darstellbar aus Dibromcyklohexanen durch Bromwasserstoffentziehung. Die $\Delta^{1,3}$-Verbindung liefert hauptsächlich ein Dibromid (Addition der beiden Halogenatome in 1,4 Stellung); die $\Delta^{1,4}$-Verbindung liefert ein Tetrabromid (Addition der 4 Halogenatome in 1, 2, 4, 5-Stellung.

Zu den Homologen der Cyklohexadiëne gehören die Terpene (s. diese).

Cyklohexatriëne. Das Benzol und seine Homologen sind in den Kapiteln „Aromatische Verbindungen“ oder „Benzolderivate“ abgehandelt.

Heptacarbocyklische Olefine haben in neuerer Zeit erhöhte Bedeutung gewonnen wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen und zu einigen Alkaloiden, ferner aber auch wegen ihres leichten Ueberganges in Benzolderivate.

Cyklohepten (Suberen) C_7H_{12}. Sdp. 114°, aus Suberyljodid und Kalihydrat. Bildet ein Dibromid.

Cykloheptadiën (Hydrotropiliden) C_7H_{10}. Sdp. 121°, wird durch eine Reihe verschiedenster Reaktionen aus Tropin gewonnen. Liefert ein 1,4-Dibromid

```
CH = CH—CH2
|            \ CH2 + Br2  =
CH = CH —CH2 /

  CH—CHBr—CH2
  ||          \ CH2.
  CH—CHBr—CH2 /
```

Cykloheptatriën (Tropiliden) C_7H_8. Sdp. 116°. Aus obigem Dibromid durch Abspaltung von 2 Molekulen Bromwasserstoff. Das Dibromid des Tropilidens gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° das Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$.

Octocarbocyklische Olefine haben großes Interesse wegen ihrer Beziehungen zum Kautschuk. Das Ausgangsmaterial für diese Kohlenwasserstoffe ist das in der Granatrinde vorkommende, dem Tropin verwandte Alkaloid Pseudopelletierin.

$\Delta^{1,5}$-Cyklooctadiën C_8H_{12}

```
CH = CH2 — CH2 — CH
||                ||
CH — CH2 — CH2 — CH.
```

Sdp.$_{16}$ 39°. Giftig. Polymerisiert sich sehr leicht. Liefert mit Bromwasserstoff ein Dibromcyklohexen $C_8H_{14}Br_2$, das bei der Abspaltung von Bromwasserstoff durch Kali ein isomeres β-Cyklooctadiën von angenehmem Geruch gibt. Das β-Isomere zeigt keine Neigung zur Polymerisation.

Ein Polymeres des 1,5-Dimethyl-$\Delta^{1,5}$-Cyklooctadiëns

```
( CH = C — CH2 — CH2 — CH            )
( ||                    ||           )
( CH — CH2 — CH2 — C.CH3             )n
```

ist der Parakautschuk. Er bildet sich wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Polymerisation des Isoprens.

Halogenderivate der Cykloparaffine und der Cykloolefine werden nach genau denselben Methoden bereitet wie die Halogenalkyle, z. B. durch direkte Substitution der Cykloparaffine bei Einwirkung von Halogenen, durch Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen an die Cykloolefine, durch Ersatz des Hydroxyls in Cyklohexanolen durch Halogen. Bemerkenswert ist die leichte Bildung von je zwei stereoisomeren Benzolhexachloriden $C_6H_6Cl_6$ und Benzolhexabromiden, $C_6H_6Br_6$ aus Benzol und Halogenen im Sonnenlicht, ein Vorgang, der bedeutend beschleunigt wird durch die Gegenwart von Tonerde oder verdünnter Natronlauge.

7. Alkohole der Cykloparaffinreihe, insbesondere Cyklohexanole. Man kennt Mono- bis Hexaoxyderivate der Cykloparaffine. Sie sind teils durch Reduktion der cyklischen Ketone, teils aus einer großen Zahl von Naturprodukten gewonnen worden. In ihrem chemischen Verhalten gleichen sie vollkommen den aliphatischen Alkoholen. Ihre Namen werden gebildet durch Anhängung der Silbe „ol“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes, von dem sie sich ableiten. Vom Cyklohexan deriviert das Monooxycyklohexan oder Cyklohexanol. Handelt es sich um mehrwertige Alkohole des Cyklohexans, so unterscheidet man, je nach der Zahl der Hydroxylgruppen Cyklohexan-diole bis Cyklohexan-hexole.

Cyklohexanol

```
      / CH2—CH2 \
CH2 <            > CH(OH).
      \ CH2—CH2 /
```

Bildung durch Reduktion des Cyklohexanons. Schmp. 15°, Sdp. 160°; riecht wie Fuselöl.

Cyklohexan-1.4-diol, Chinit

```
       CH2—CH2
HO.HC <        > CH.OH.
       CH2—CH2
```

Existiert in zwei stereoisomeren Formen. (Vgl. unten Stereochemie der tri- und hexacarbocyklischen Dicarbonsäuren.) Cis-Form Schmp. 102°. Trans-Form Schmp. 139°. Sie schmecken zuerst bitter, dann süß.

Cyklohexan-pentol, Quercit

```
   / CH(OH)—CH(OH)
CH2              \ CH(OH).
   \ CH(OH)—CH(OH) /
```

Vorkommen in den Eicheln und in den Blättern der Palme Chamaerops humilis. Schmp. 235°. Optisch rechtsdrehend. Schmeckt angenehm süß, wurde früher zu den Zuckern gezählt, gärt nicht mit Hefe.

Cyklohexan-hexole, Inosite

```
       / CH(OH)—CH(OH)
CH(OH)               \ CH(OH).
       \ CH(OH)—CH(OH) /
```

Die Zahl von 6 asymmetrischen Kohlenstoffatomen läßt viele optisch aktive und inaktive Inosite voraussehen, von denen nur einige bekannt geworden sind.

Optisch inaktiver Inosit, i-Inosit. Phaseomannit, Dambose. Sehr verbreitet im Pflanzen- und Tierreich, im Muskelfleische.

im Herzmuskel, Lunge, Leber, Niere und Milz der Ochsen, im menschlichen Gehirn, im Pankreas und in der Schilddrüse, in den unreifen grünen Schnittbohnen und in vielen anderen Pflanzenteilen. Schmeckt süß.

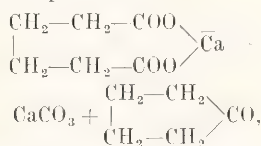
Rechts-Inosit, d-Inosit wird gewonnen aus seinem sehr süß schmeckenden Methyläther $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$ dem Pinit (Matezit oder Sennit), der in dem Harze von Pinus Lambertiana (Kalifornien), in den Sennesblättern der Cassiasträucher, in dem Kautschuk der Liane Mateza vovitina (Madagaskar) und im Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommt. Schmp. 246 bis 247°.

Links-Inosit, l-Inosit wird dargestellt aus seinem sehr süß schmeckenden Methyläther, dem Quebrachit, der in der Quebrachorinde vorkommt. Schmp. 238°.

Andere Inosite sind der Cocosit, aus den Blättern von Cocos nucifera und Cocos plumosa; der Scyllit aus Scyllium canicula und aus den Nieren der Rochen und Haifische.

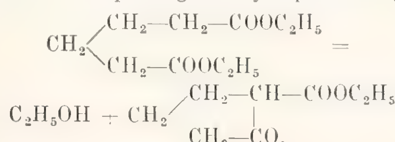
Zu den Homologen der Cyklohexanole gehören die Terpenalkohole, Menthol, Carvomenthol (vgl. den Artikel „Terpene").

8. Cyklische Ketone. Die cyklischen Ketone leiten sich von den Cykloparaffinen und Cykloolefinen ab durch Ersatz einer paaren Anzahl von Wasserstoffatomen durch Sauerstoffatome. Man unterscheidet also gesättigte und ungesättigte, Mono-, Di-Ketone usw. Die Namen aller Ketone werden gebildet durch Anhängung der Silbe „on" an den Namen des Kohlenwasserstoffes, von dem sie sich ableiten. Bei Diketonen werden die beiden Silben „dion" angehängt usw. z. B. Cyklohexan, Cyklohexanon und Cyklohexandion. Eine sehr allgemeine Methode zur Darstellung der Monoketone der Cykloparaffine besteht in der Destillation der Kalk- oder Baryumsalze aliphatischer Dicarbonsäuren. So entsteht aus adipinsaurem Kalk das Cyklopentanon oder Adipinketon



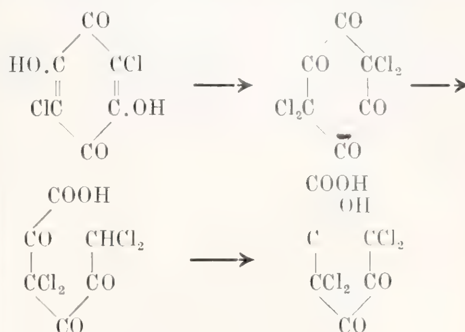
aus den Salzen der Pimelinsäure das Cyklohexanon oder Pimelinketon, aus der Korksäure das Cykloheptanon oder Suberon, aus der Azelainsäure das Cyklooctanon oder Azelaon, aus der Sebacinsäure das Cyklononanon.

Für die Bereitung penta- und hexacarbocyklischer Ketone kann man ein Verfahren anwenden, das als intramolekulare Acetessigestersynthese (β-Ketonsäureestersynthese) bezeichnet worden ist. Adipinsäureester liefert mit Natriumaethylat zuerst einen Cyklopentanoncarbonsäureester, der nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Cyklopentanon gibt.

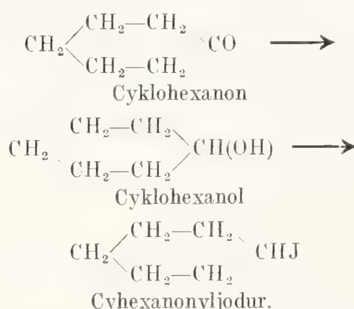


Aus Pimelinsäureester entsteht auf solche Weise das Cyklohexanon.

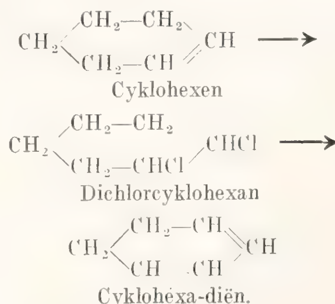
Andere Methoden, speziell für Diketone, sollen unten bei den einzelnen Verbindungen angeführt werden. Hier sei nur noch diejenige erwähnt, die durch Einwirkung von Chlor auf Chinone zu Derivaten pentacarbocyklischer Diketone führt; sie ist eine der mehrfach beobachteten vorübergehenden Ringöffnungen hexacarbocyklischer Verbindungen.



Die cyklischen Ketone zeigen dasselbe Verhalten wie die aliphatischen Ketone. Sie werden zu sekundären Alkoholen reduziert, die mit Jodwasserstoff leicht Jodüre liefern, z. B.



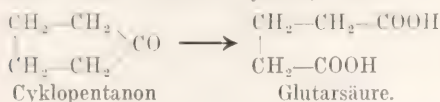
Aus den Jodüren spalten Basen (Kalilauge, Chinolin u. a.) Jodwasserstoff ab unter Bildung einfach ungesättigter Cykloolefine, die ihrerseits Halogene zu Dihalogencykloparaffinen addieren. Die letzteren können schließlich unter zweimaliger Halogenwasserstoffabspaltung in zweifach ungesättigte Cykloolefine umgewandelt werden, z. B.



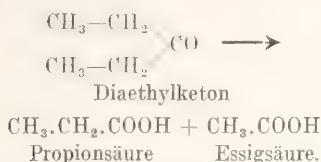
Diese Reihe von Reaktionen machen die Ketone zu einem sehr geschätzten Ausgangs-

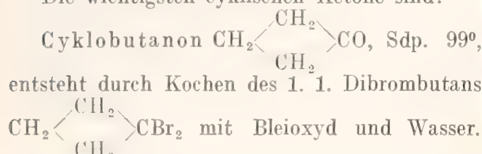
material für die Darstellung vieler penta- bis nonocyklischer Verbindungen.

Bei der Oxydation (meist mit Salpetersäure) werden die cyklischen Monoketone zu aliphatischen Dicarbonsäuren oxydiert, z. B.



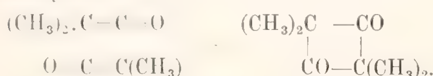
Die Spaltung des Ketons erfolgt also, gerade wie bei aliphatischen Ketonen an der Carbonylgruppe, führt aber hier zu einer Säure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl, bei den letzteren zu zwei Säuren, die beide zusammen die gleiche Kohlenstoffatomzahl wie das gespaltene Keton haben, z. B.





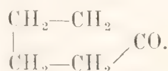
Cyklobutanon, Sdp. 99°, entsteht durch Kochen des 1. 1. Dibrombutans mit Bleioxyd und Wasser.

Cyklobutan-dione bilden sich beispielsweise durch Polymerisation der Ketene. 1, 1, 3, 3-Tetramethylcyklobutan-dion aus 2 Molekulen Dimethylketen



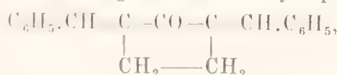
Dieses Diketon riecht nach Menthol und Kampher und wird, wie alle anderen Polyketene durch Destillation zu den ursprünglichen Monoketenen depolymerisiert.

Cyklopentanon (Adipinketon)



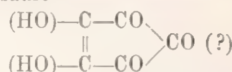
Sdp. 130°. Findet sich in erheblicher Menge in dem Nachlauf der Holzteerfraktionen und wird daraus in Form seiner Bisulfitverbindung isoliert. Es riecht pfefferminzartig.

Liefert bei der Oxydation Glutarsäure. Kondensiert sich in Gegenwart von Alkali mit Benzaldehyd zu dem gelben Dibenzalcyklopentanon

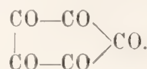


mit Furfurol zu dem entsprechenden, dunkelgelben Difuralcyklopentanon, dem Pyroxanthin $C_5H_4O(C_4H_3O)_2$, das schon vor der Isolierung des Cyklopentanons durch Schütteln des rohen Holzgeistes mit Kalilauge gewonnen worden ist.

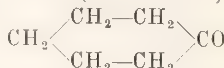
Als Polyketone des Cyklopentans bezw. Cyklopentens gelten die Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2 + 3H_2O$ und die Leukonsäure $C_5O_5 + 4H_2O$. Die Krokonsäure



entsteht durch Oxydation des Hexaoxybenzols in alkalischer Lösung; sie ist gelb und zeigt das Verhalten eines Chinons. Aus ihr entsteht bei weiterer Oxydation mit Chlor oder Salpetersäure die weiße Leukonsäure



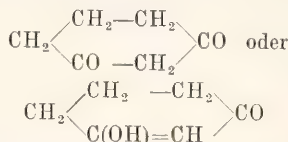
Cyklohexanon (Pimelinketon),



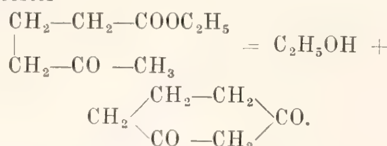
pfefferminzartig riechendes Oel. Sdp. 155,4°, zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Cyklopentanon.

3-Methylcyklohexanon. Optisch aktiv, Sdp. 168°, wird leicht erhalten durch Spaltung des Pulegons und ist daher eins der am leichtesten zugänglichen cyklischen Ketone.

1,3-Cyklohexan-dion oder Dihydroresorcin

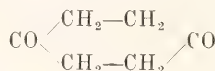


wird erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in eine mit Natriumamalgam versetzte Resorcinlösung oder durch intramolekulare β-Ketonsäureestersynthese aus γ-Acetylbuttersäureester



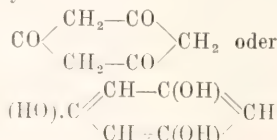
Schmp. 104—106° u. Z. Verhält sich einerseits wie ein Diketon, andererseits wie ein Ketonalkohol (Ketophenol, Ketoenol). Ist also eine tautomere Substanz. Ihr Phenolcharakter (Säurenatur) ist sehr stark ausgeprägt.

1,4-Cyklohexan-dion



wird gewonnen aus Succinylobernsteinsäureester (s. d.) durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung. Schmp. 78°. Ist das Ausgangsmaterial für sehr viele hexacarbocyklische Verbindungen.

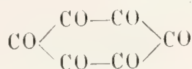
1,3,5-Cyklohexatrion oder Phloroglucin



verhält sich wie ein gesättigtes Triketon oder wie ein Trioxybenzol. Ist eine derjenigen Sub-

stanzen, bei denen zuerst Tautomerieerscheinungen beobachtet worden sind (vgl. den Artikel „Phenole").

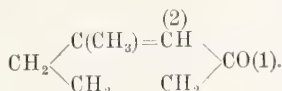
Cyklohexan-hexon oder Trichinoyl



(s. bei Chinonen).

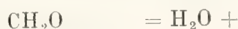
An die Ketone des Cyklohexans reihen sich die Ketone des Cyklohexens und der anderen hexacarbocyklischen Olefine an.

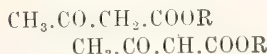
Cyklohexenone sind in großer Zahl synthetisch dargestellt worden, z. B. 3-Methyl-Δ^2-cyklohexenon

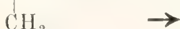


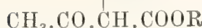
Man kondensiert zunächst Methylenjodid bezw. Formaldehyd und Acetessigester zu Methylenbisacetessigester, der sich zu einem cyklischen Ketonalkohol isomeriert und der dann durch Verseifung, Kohlensäure- und Wasserabspaltung des Methylcyklohexenon liefert.

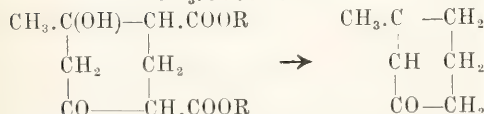




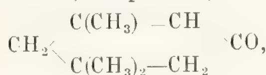








Holzartig ätherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 200°. Einige Homologen dieses Ketons haben nahe Beziehungen zu Terpenketonen, z. B. das 3,5,5-Trimethyl-Δ^2-cyklohexenon, (Isacetophoron, Isophoron)



das durch Einwirkung von Kalk auf Aceton entsteht und das auch auf analoge Weise, wie oben, aus Mesityloxyd und Acetessigester und die nachfolgenden Reaktionen erhalten worden ist. Sdp. $_{10}$ 89°. Ist isomer mit Phoron, Campherphoron, Nopinon, Camphenilon und Fenchocamphoron.

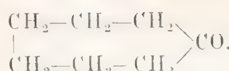
Ketone der Cyklohexenreihe, deren Carbonylgruppe in der Seitenkette ist, sind die Veilchenriechstoffe, das Iron und die Ionone, die bei den Terpenketonen, im Anschluß an das Citral, Geranial beschrieben worden sind.

Cyklohexendione sind das Ortho- und das Parachinon



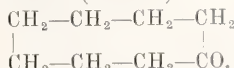
vgl. den Artikel „Chinone".

Cykloheptanon (Suberon)



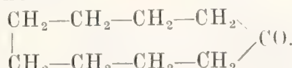
Sdp. 180°. Riecht pfefferminzartig. Kondensiert sich ähnlich wie Cyklopentanon und Cyklohexanon mit Benzaldehyd zu einer gelben Dibenzalverbindung. Liefert bei der Reduktion den Suberylalkohol, der durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur in Hexahydrotoluol überzuführen ist. Das Suberon ist ein vielfach verwertetes Ausgangsmaterial heptacarbocyklischer Verbindungen.

Cyklooctanon (Azelaon)



Sdp. 195—197°, Schmp. 25—26°. Sehr ähnlich dem Suberon.

Cyklononanon



Sdp.$_{17}$ 95—97°. Liefert bei der Reduktion den korrespondierenden Alkohol, das Cyklononanol, aus dem nach Ueberführung in das Jodid in allerneuester Zeit einige andere nonocarbocyklische Verbindungen hergestellt worden sind.

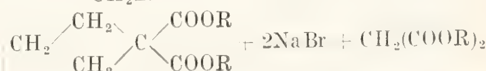
9. **Cyklische Carbonsäuren.** Durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Cykloparaffine und Cykloolefine durch Carboxyle erhält man die cyklischen Mono- und Polycarbonsäuren. Sie werden nach einigen prinzipiell verschiedenen Methoden gewonnen, die der Einzelbeschreibung der Säuren vorangestellt seien.

Eine sehr allgemeine Methode beruht auf der Kondensation von Dihalogenderivaten der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Natriummalonsäureester, z. B. Cyklobutan-1,1-dicarbonsäureester aus Trimethylenbromid.





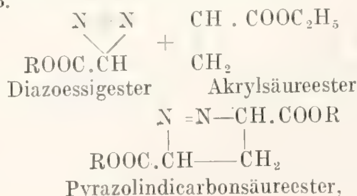




Cyklobutan-1-1-dicarbonsäureester.

Aus Aethylenbromid und Natriummalonsäureester entsteht auf gleiche Weise der Cyklopropan-1,1-dicarbonsäureester usw. Durch Verseifung der Ester entstehen die Dicarbonsäuren, die dann durch Erhitzen leicht unter Kohlensäureverlust in Monocarbonsäuren zu verwandeln sind.

Speziell Cyklopropancarbonsäuren werden erhalten durch Anlagerung aliphatischer Diazoverbindungen an die Ester ungesättigter Säuren z. B.



Pyrazolindicarbonsäureester,

der dann unter Stickstoffverlust Cyklopropan-1,2-dicarbonsäureester

$$ROOC.CH\begin{matrix}\diagup CH.COOR\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

liefert.

Cyklohexan-, Cyklohexen- und Cyklohexadiëncarbonsäuren werden gewonnen durch Reduktion von Benzolcarbonsäuren (Benzoësäure, Phtalsäuren usw.).

Schließlich sind noch einige Monocarbonsäuren dargestellt durch Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Halogencykloparaffine, und durch nachfolgende Zersetzung der zunächst gebildeten Organomagnesiumverbindungen mit Salzsäure, z. B. aus Jodcyklohexan die Cyklohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure)

$$C_6H_{11}.J + Mg + CO_2 \rightarrow C_6H_{11}.COO.Mg.J \rightarrow C_6H_{11}COOH.$$

Aus Suberylbromid entsteht auf gleiche Weise die Cykloheptancarbonsäure (Suberansäure).

Die Cyklohexancarbonsäuren lassen sich nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode (ganz analog den aliphatischen Säuren) durch Brom und Phosphor in die α-Bromcyklohexancarbonsäuren überführen, z. B. Cyklohexancarbonsäure in die Bromcyklohexancarbonsäure

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup\end{matrix}CBr.COOH.$$

Aus letzterer Säure wird Bromwasserstoff durch basische Mittel abgespalten unter Bildung der Cyklohexencarbonsäure

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2—CH \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C—COOH.$$

Die ungesättigte Säure addiert Brom unter Bildung eines Dibromürs, das durch Austritt von 2 Molekulen Bromwasserstoff eine Cyklohexadiëncarbonsäure liefert

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2\\ \diagdown CH_2—CHBr\end{matrix}>CBr—COOH \longrightarrow$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2—CH \diagdown\\ \diagdown CH = CH \diagup\end{matrix}C—COOH.$$

Auf solche Weise sind mehrere Cykloparaffincarbonsäuren in Cykloolefincarbonsäuren verwandelt worden.

Tricarbocyklische Säuren.

Cyklopropan-1,1-dicarbonsäure, Vinaconsäure

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>CH(COOH)_2.$$

Schmp. 140°, entsteht durch Verseifung ihres synthetisch dargestellten Esters (s. oben). Die Säure wird leicht gespalten unter Bildung acyklischer Propanderivate. Schon Bromwasserstoff erzeugt Bromäthylmalonsäure $CH_2Br.CH_2.CH(COOH)_2$. Aehnlich wirkt Brom. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird zunächst Cyklopropanmonocarbonsäure und daneben unter vorübergehender Ringöffnung Butyrolacton

$$\begin{matrix}CH_2 \diagdown\\ \diagup\\ CH—COOH\end{matrix}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_2—CH_2 \diagdown\\ CH_2—CO \diagup\end{matrix}O$$

erhalten.

Cyklopropan-1,2-dicarbonsäuren

$$\begin{matrix}CH—COOH\\ |\\ CH—COOH.\end{matrix}>CH_2$$

Man kennt zwei strukturidentische Säuren, die eine Schmp. 139°, die andere Schmp. 175°. Ihre Verschiedenheit wird unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen gedeutet. Man vergegenwärtige sich ein aus drei Tetraedern bestehendes Cyklopropanmodell. Die Schwerpunkte der Tetraeder liegen in einer Ebene, der Ringebene. Das eine Wasserstoffatom jeder Methylengruppe liegt oberhalb, das andere unterhalb der Ringebene. Für das Cyklopropan und für eine Cyklopropan-1,1-dicarbonsäure gibt es natürlich wegen der Gleichheit der an jedem Kohlenstoffatome haftenden Atome oder Atomgruppen nur ein einziges Modell. Für eine 1,2-Dicarbonsäure und für jedes andere 1,2-Disubstitutionsprodukt hingegen zwei verschiedene Modelle, die sich etwa in folgender Weise veranschaulichen lassen.

```
          H                          H
          |                          |
                                      \
H         H        H         H       H  \   COOH
                   |                         |
  ———————————    ———          ———————————
                                             |
COOH           COOH       COOH               H
          I                          II
```

Das Dreieck ist die Ringebene. In Formel I stehen die beiden Carboxyle auf der unteren Seite der Ringebene „cis-Dicarbonsäure“, in Formel II auf verschiedener Seite der Ringebene „trans-Dicarbonsäure“ oder „cis-trans-Dicarbonsäure“. Die Verhältnisse, die übrigens für alle polycarbocyklischen Verbindungen mit zwei an verschiedenen Ringgliedern haftenden Substituenten zutreffen (vgl. z. B. die beiden Cyklohexan-1,4-diole, die Chinite), liegen ganz ähnlich, wie bei den beiden Stereoisomeren Aethylen-1,2-dicarbonsäuren, der Maleïn- und der Fumarsäure.

```
H      H               COOH  H
                         |   |
C      C       und       C   C
                         |   |
COOH   COOH              H   COOH
    III                    IV
```

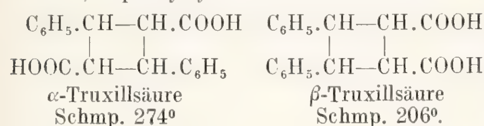
Die Ringebene in den Symbolen I und II wird bei III und IV durch eine, die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome verbindenden Ebene ersetzt. Die Maleïnsäure hat die Formel III erhalten, weil sie, im Gegensatz zur Fumarsäure, ein Anhydrid bildet und weil dieser Vorgang am einfachsten durch die cis-Stellung der beiden Carboxyle veranschaulicht werden kann. Von den beiden Cyklopropandicarbonsäuren bildet nun ebenfalls nur die bei 139° schmelzende Säure ein Anhydrid. Man hat ihr daher das Symbol I gegeben und sie demgemäß als malenoide

oder cis-Cyklopropandicarbonsäure bezeichnet. Die bei 175° schmelzende Säure ist die fumaroide oder trans-Cyklopropandicarbonsäure.

Beide Säuren reagieren nicht mit Wasserstoff und nicht mit Kaliumpermanganat. Eine Isomerisation, die bei der Maleïnsäure und Fumarsäure unter verschiedenen Bedingungen verwirklicht worden ist, hat man bei den beiden Cyklopropandicarbonsäuren nicht beobachtet.

Die beiden stereoisomeren 1,1-Dimethylcyklopropan-2,3-dicarbonsäuren (Caronsäuren) $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH.COOH\\ |\\ CH.COOH\end{matrix}$ entstehen außer auf synthetischem Wege bei der Oxydation des Carons (vgl. den Artikel „Terpene") mit Permanganat. Die trans-Caronsäure (Schmp. 213°) wird durch kochendes Essigsäureanhydrid in die, ein Anhydrid bildende cis-Caronsäure (Schmp. 176°) umgewandelt. Die eingehende Untersuchung der beiden Säuren hat wesentlich zur Aufklärung der Konstitution des Carons beigetragen.

Tetracarbocyklische Säuren. Außer den nach obigen Methoden synthetisch hergestellten Säuren rechnet man hierzu auch die aus den Nebenalkaloiden des Cocains isolierten Truxillsäuren, Diphenylcyklobutandicarbonsäuren

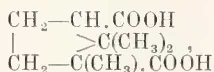


Beide Säuren bilden sich bei den Photopolymerisationen der stereoisomeren Zimtsäuren, die erste aus der gewöhnlichen Zimtsäure (Schmp. 133°), die andere aus der Allo- und den Isozimtsäuren (Schmp. 68°, 58° und 42°). Die α-Truxillsäure wird beim Erhitzen wieder zur Zimtsäure depolymerisiert. Wenn die beiden Säuren auch durch Wasserstoff, Brom und Kaliumpermanganat nicht verändert werden und wenn sie daher als gesättigte Verbindungen angesprochen werden müssen, so sind doch die obigen Konstitutionsformeln wegen der leichten Depolymerisation nicht ganz sicher. Andere Cyklobutanderivate erleiden keinen so leichten Zerfall.

Die α-Säure wird durch Essigsäureanhydrid in eine dritte Isomere, die γ-Truxillsäure (Schmp. 228°), die β-Säure schließlich in eine vierte Isomere, die δ-Truxillsäure (Schmp. 174°) verwandelt.

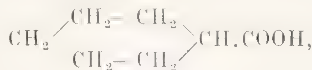
Pentacarbocyklische Säuren. Säuren dieser Kategorie sind in größter Zahl auf synthetischen Wegen gewonnen worden. Die Cyklopentandicarbonsäuren, deren Carboxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen, existieren ebenso wie die analog konstituierten Cyklopropan- und Cyklobutan-Dicarbonsäuren, häufig in zwei stereoisomeren Formen.

Die 1,2,2-Trimethylcyklopentan-1,3-dicarbonsäure, Camphersäure



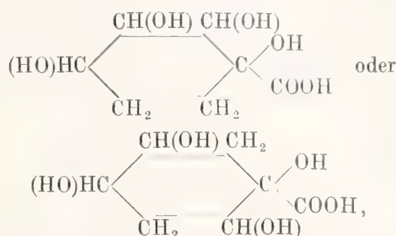
ist ein Oxydationsprodukt des Camphers (vgl. den Artikel „Terpene").

Hexacarbocyklische Säuren. Cyklohexanmonocarbonsäure oder Hexahydrobenzoësäure (Naphtensäure)



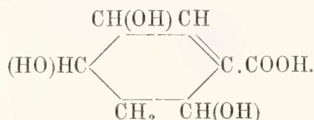
schmilzt bei 31°, also weit niedriger als Benzoësäure.

Eine Tetraoxycyklohexancarbonsäure ist die Chinasäure



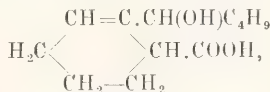
eine der ältestbekannten organischen Säuren. Sie findet sich in erster Linie in den echten Chinarinden, dann auch in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, in den Blättern der Zuckerrübe und im Wiesenheu. Sie wird als Nebenprodukt bei der Chininfabrikation gewonnen. Schmp. 162°, optisch aktiv, linksdrehend. Findet beschränkte Anwendung in der Pharmazie. Liefert bei der Destillation Phenole (Hydrochinon) Benzoësäure und Salicylaldehyd, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure das Chinon, das von dieser Herkunft seinen Namen erhalten hat.

Eine Trioxycyklohexencarbonsäure ist die Shikimisäure



Sie kommt in den Früchten von Illicium religiosum und in den echten chinesischen Sternanisfrüchten vor. Schmp. 184°. Optisch aktiv, linksdrehend. Nicht giftig. Wird leicht unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zu der Hydroshikimisäure reduziert.

Zu den Cyklohexencarbonsäuren gehört ferner die Sedanolsäure

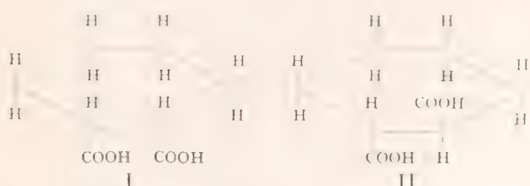


die aus den hochsiedenden Fraktionen des Sellerieöles isoliert worden ist. Schmp. 88°. Gibt als γ-Oxysäure leicht ein Lacton, das ölige Sedanolid, das der riechende Bestandteil des Sellerieöles ist. Durch Oxydation der Sedanolsäure entsteht eine ungesättigte Ketonsäure HOOC.C_6H_8.CO.C_4H_9, die ebenfalls in dem Sellerieöl enthalten ist.

Hexacarbocyklische Dicarbonsäuren. Bei der Reduktion der drei Benzoldicarbonsäuren, o-Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure mit Natriumamalgam entstehen vornehmlich die tetrahydrierten Säuren, die Cyklohexendicarbonsäuren $C_6H_8(COOH)_2$. Diese bilden mit Bromwasserstoff die Säuren C_4H_9Br

$(COOH)_2$, die dann bei nochmaliger Reduktion die hexahydrierten Dicarbonsäuren, die Cyklohexandicarbonsäuren $C_6H_{10}(COOH)_2$ bilden.

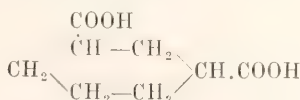
Cyklohexan-1,2-dicarbonsäuren, Hexahydro-o-phtalsäuren existieren in zwei stereoisomeren Formen (vgl. die Dicarbonsäuren der Cyklopropan-, Cyklobutan- und Cyklopentanreihen), deren Konstitution durch die Symbole



veranschaulicht wird. Beide Säuren bilden ein Anhydrid. Cis-Säure Schmp. 192°, Anhydrid 32°, trans-Säure Schmp. 215°, Anhydrid 140°.

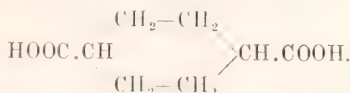
In dem Symbol I der cis-Säure liegen beide Carboxyle auf derselben Seite der Hexamethylenringebene, in dem Symbol II der trans-Säure auf verschiedenen Seiten. Sie sind in bezug auf die räumliche Konfiguration vergleichbar mit den Dialkylbernsteinsäuren bezw. Weinsäuren, haben zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die trans-Säure ist eine racemische Verbindung, die mit Hilfe der Chininsalze in zwei optisch aktive Säuren gespalten worden ist. Die cis-Säure ist eine nichtspaltbare inaktive Säure. Das trans-Anhydrid liefert beim Erhitzen das cis-Anhydrid.

Cyklohexan-1,3-dicarbonsäuren (Hexahydroisophtalsäuren



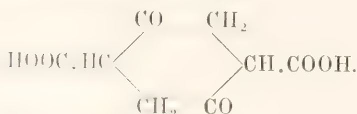
Zwei stereoisomere Säuren; cis-Säure Schmp. 161—163°, trans-Säure 118—120°. Nur die cis-Säure liefert ein Anhydrid, ebenso wie die mit ihr vergleichbare Glutarsäure. Die cis-Säure wird durch Erhitzen mit Salzsäure in die trans-Säure umgewandelt und diese wieder unter denselben Bedingungen in das cis-Anhydrid.

Cyklohexan-1,4-dicarbonsäuren (Hexahydroterephtalsäuren)

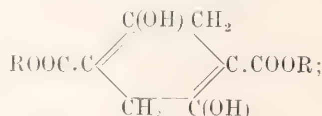


Die malenoide cis-Säure (Schmp. 160°) wird durch Salzsäure in die fumaroide trans-Säure (Schmp. gegen 200°) umgelagert. Beide Säuren bilden kein Anhydrid.

Cyklohexandion-1,4-dicarbonsäure ist die Succinylobernsteinsäure

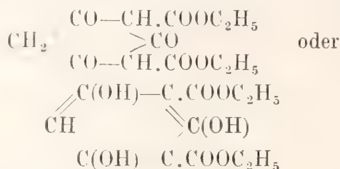


Sie entsteht durch vorsichtige Verseifung ihres Diäthylesters, der seinerseits gewonnen wird durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester. Die Dicarbonsäure wird bei 200° unter Abspaltung von Kohlensäure in das Cyklohexandion übergeführt, das ebenso wie die Dicarbonsäure zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Darstellung hexacarbocyklischer Verbindungen zu rechnen ist. Der Diäthylester zeigt das typische Verhalten eines β-Ketonsäureesters, reagiert einerseits als Diketon, andererseits als Diphenol



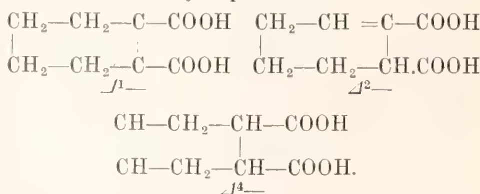
er gehört zu den tautomeren Substanzen.

Cyklohexantriondicarbonsäureester oder Phloroglucindicarbonsäureester



entsteht beim Erhitzen von Natriummalonsäureester. Verhält sich wie ein Triketon (Bildung eines Trioxims) oder wie ein Triphenol (Bildung eines Triacetats), gehört also zu den tautomeren Substanzen.

Vom Cyklohexen und vom Cyklohexadiën leiten sich Dicarbonsäuren ab, die tetrahydrierte und dihydrierte Benzoldicarbonsäuren sind. Je nach der Stellung der Doppelbindungen zu den Carboxylen sind theoretisch eine große Zahl von Isomeren vorauszusehen, von denen einige bekannt geworden sind; z. B. die Δ^1-Tetrahydrophtalsäure, die Δ^2-Tetrahydrophtalsäure und die Δ^4-Tetrahydrophtalsäure



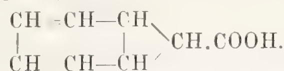
Vom stereochemischen Standpunkte ist bemerkenswert, daß nur die letztere, bei der die Carboxyle an einfach gebundenen Kohlenstoffatomen haften, in (der Theorie entsprechenden) zwei Formen, einer cis- und einer trans-Säure auftreten. Es walten hier dieselben Verhältnisse ob, wie bei den vollkommen gesättigten Cyklohexanderivaten. Wenn Carboxyle an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stehen, ist, ebenso wie bei den Phtalsäuren und allen anderen Disubstitutionsprodukten des Benzols, keine Stereoisomerie möglich.

Heptacarbocyklische Säuren.

Cykloheptancarbonsäure, Suberansäure $Sdp._{15}$ 139°.

Cykloheptatriëncarbonsäuren (Tropilidencarbonsäuren $C_7H_7.COOH$. Zwei Isomere, α-Säure Schmp. 71°, β-Säure Schmp. 56°. Ihre Verschiedenheit beruht auf der verschiedenen

Lage der Doppelbindungen im Ringe. Sie werden erhalten durch Abbau des Alkaloids Ecgonin, das wie das verwandte Tropin einen Siebenring enthält; ferner auch durch Umlagerung der Norcaradiëncarbonsäure (aus Benzol und Diazoessigester)



Literatur. *V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Bd., 1. Teil. Leipzig 1903. — V. v. Richters, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Auflage, 2. Bd. Bonn 1913.*

H. Stobbe.

Isomerie.

1. Begriff der Isomerie. Arten der Isomerie. Unter Isomerie versteht man die Erscheinung, daß Substanzen von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung sich durch ihre stofflichen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Im Anfang des 19. Jahrhunderts war man der Ansicht gewesen, daß Stoffe, die bei Gleichheit der äußeren Bedingungen verschiedene Eigenschaften aufweisen, auch notwendig in ihrer Zusammensetzung abweichen müßten. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung zeigte sich zuerst in auffälliger Weise, als Liebig im Jahre 1823 durch Analyse feststellte, daß knallsaures Silber und cyansaures Silber, zwei Substanzen von grundverschiedenem physikalischem und chemischem Verhalten, aus denselben Elementen C, N, O und Ag in genau den gleichen Mengenverhältnissen zusammengesetzt sind. Dieser Befund widersprach der herrschenden Meinung so sehr, daß man zuerst an einen experimentellen Fehler glaubte. Doch wurden bald andere ähnliche Fälle aufgefunden und I. Berzelius, der die Tragweite dieser Feststellung erkannte, formulierte sodann im Jahre 1830 den Begriff Isomerie; er deutete die Erscheinung auf der Basis der Atomtheorie im wesentlichen so, wie dies noch heute geschieht, dahin, daß isomere Stoffe die gleichen Elementaratome, aber „in ungleicher Weise zusammengelegt", enthalten. Der Begriff der chemischen Konstitution hat sich aus der Problemstellung, die in dieser Deutung liegt, allmählich heraus entwickelt. Die experimentelle Forschung der folgenden Jahrzehnte zeigte dann, daß besonders im Bereiche der organischen Chemie die Erscheinung der Isomerie ungeheuer verbreitet ist; in der Tat beruht der außerordentliche Umfang der organischen Chemie nicht zum kleinsten Teil auf der großen Zahl von isomeren Verbindungen. Die Bestrebungen zur Erklärung der einzelnen Isomeriefälle sind in hervorragendem Maße die treibende Kraft gewesen, der die glänzende Entwickelung unserer heutigen Lehre von der Konstitution chemischer Verbindungen zu danken ist. Bevor jedoch hierauf näher eingegangen werden kann, ist es notwendig, den Begriff der Isomerie schärfer zu begrenzen.

Schon Berzelius hatte bald die Notwendigkeit erkannt, zweierlei Erscheinungen auseinander zu halten: es können Stoffe von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, weil sie sich durch die Größe des Moleküles unterscheiden, so z. B. Aethylen C_2H_4 und Butylen C_4H_8. Solche Verbindungen bezeichnete er als polymer und die Erscheinung als Polymerie. Unter Isomerie im eigentlichen Sinne, chemischer Isomerie, ist dann Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße zu verstehen, die nach allgemein geltender Auffassungsweise hervorgerufen wird durch den verschiedenen Aufbau der Atome im Molekül.

Davon abzusondern ist ferner noch der Begriff der Polymorphie (Dimorphie, Trimorphie usw.) — oder auch physikalischen Isomerie. Mit dieser Bezeichnung faßt man solche Stoffe zusammen, die nur in kristallisiertem Zustand, nicht aber in Lösung oder als Gas in verschiedenen Formen exi-

stieren können, und die keine Verschiedenheit des chemischen Verhaltens aufweisen.

Eine große Anzahl von Elementen Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und viele andere, treten in verschiedenen Formen auf, die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften und auch im chemischen Verhalten aufweisen. Hierfür ist der Name Allotropie gebräuchlich.

2. Polymorphie oder physikalische Isomerie. Sowohl bei anorganischen wie bei organischen Stoffen ist es eine sehr häufige Erscheinung, daß aus dem Schmelzfluß oder Lösung oder Dampf eine Substanz in zwei oder mehreren verschiedenen Formen auskristallisieren kann, die Unterschiede der Kristallform, sowie anderer physikalischer Eigenschaften aufweisen, verschiedene Dichte, verschiedenen Schmelzpunkt, Dampfdruck, verschiedene Löslichkeit, zuweilen auch verschiedene Farbe besitzen, aber keine Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen. Solche Verbindungen bezeichnet man als dimorph, bezw. polymorph. Das charakteristische Kriterium für Polymorphie besteht darin, daß alle Unterschiede verschwinden, wenn man die verschiedenen Formen schmilzt, verdampft oder in Lösung bringt. Polymorphie ist also auf den kristallisierten Zustand beschränkt, während chemische Isomerie in Lösung oder Dampfzustand fortbesteht. Polymorphe Formen sind den verschiedenen Aggregatzuständen eines Stoffes vergleichbar und werden deshalb auch physikalische Isomere genannt. Vom Standpunkt der Phasenlehre sind polymorphe Formen als verschiedene Phasen eines Komponenten aufzufassen. Man deutet die Erscheinung meist dahin, daß Polymorphie nicht wie chemische Isomerie durch verschiedene Anordnung der Atome im Molekül verursacht sei, sondern darauf beruhe, daß identische Moleküle sich in verschiedener Weise aneinander lagern, in verschiedenen Raumgittern sich gruppieren (vgl. den Artikel „Kristallographie"). Doch hat Tammann gezeigt, daß diese Erklärung nicht alle Fälle von Polymorphie umfaßt, sondern daß neben polymorphen Formen, die aus identischen Molekülen zusammengesetzt sind, auch andere anzunehmen sind, deren Bausteine Polymere sind, die durch Assoziation der einfachen Moleküle entstanden sind. Besonders eingehend sind in dieser Richtung die polymorphen Formen des Eises untersucht worden. Es sei darauf hingewiesen, daß verschiedene Forscher annehmen, auch die Polymorphie beruhe auf verschiedener Beschaffenheit der Einzelmoleküle und zwar auf feineren Unterschieden im Molekularbau, die sich zurzeit nicht durch Struktur- oder Raumformeln wiedergeben lassen.

Umwandlung von polymorphen Formen. Im allgemeinen wandeln sich polymorphe Formen sehr leicht und schnell, oft spontan, sehr häufig durch Impfen in einander um, doch gilt dies nicht allgemein und es gibt Fälle, welche man zur Dimorphie zählt, bei denen Umwandlung auch in beliebig langen Zeiten nicht eintritt, z. B. Kalkspat und Aragonit. Man pflegt zwei verschiedene Arten der Polymorphie zu unterscheiden:

Als Enantiotropie bezeichnet man nach Lehmann (Molekularphysik, Leipzig 1888) diejenige Art der Polymorphie, bei welcher eine bestimmte Temperatur (Umwandlungstemperatur) beobachtet wurde, oberhalb deren die eine und unterhalb deren die andere Form stabil ist. Man kann durch Aenderung der Temperatur die beiden Formen wechselseitig ineinander verwandeln. Die Umwandlungstemperatur ist derjenige Punkt, bei welcher die Dampfdruck- und Löslichkeitskurven der beiden Formen sich schneiden, bei der also beide Formen gleichen Dampfdruck und gleiche Löslichkeit besitzen. Der jeweils stabilen Form kommt stets der kleinere Dampfdruck und die kleinere Löslichkeit zu. Besonders bekannte Beispiele von Enantiotropie sind der monokline und der rhombische Schwefel, dessen Umwandlungstemperatur bei 95,6° und das weiße und graue Zinn, dessen Umwandlungstemperatur bei 20° liegt.

Als Monotropie bezeichnet man diejenige Art der Polymorphie, bei welcher die Umwandlung nur in einem Sinne erfolgt. Man unterscheidet dann eine labile und eine stabile Form und kann die erstere durch Kristallkeime in die stabile Form verwandeln, aus dieser aber die labile Form nur in der Weise erhalten, daß man die Kristalle schmilzt oder löst. Aus der überkalteten Schmelze oder der übersättigten Lösung scheidet sich dann — bei Abwesenheit von Kristallkeimen der stabilen Form — zuerst die labile Kristallart aus. Eine Umwandlungstemperatur ist in diesem Falle nicht zu beobachten und zwar deshalb, weil dieselbe oberhalb des Schmelzpunktes zu liegen kommt (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht").

Unterscheidung zwischen Polymorphie und chemischer Isomerie. Im allgemeinen bietet es durchaus keine Schwierigkeit, zu entscheiden, ob eine Isomerieerscheinung zur Polymorphie oder chemischen Isomerie zu rechnen ist. Meist genügt das Kriterium, daß chemisch Isomere durch Verschiedenheit des chemischen Verhaltens gekennzeichnet sind, also z. B. verschiedene Derivate bilden und daß chemische Isomerie im Schmelzfluß, Dampfzustand und in der Lösung fortbesteht.

In neuerer Zeit hat man aber im Gebiete

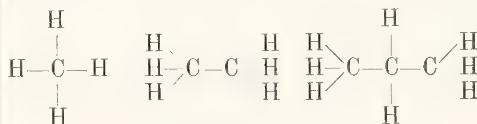
der organischen Chemie recht zahlreiche Isomere kennen gelernt, die sich mit großer Leichtigkeit ineinander überführen lassen, die z. B. beim Schmelzen oder Lösen sich wechselseitig ineinander verwandeln und eine Gleichgewichtsmischung bilden. In den extremen Fällen, wo diese Umwandlung mit sehr großer Geschwindigkeit, scheinbar momentan verläuft, ist es schwer, mit unseren Hilfsmitteln zuweilen unmöglich, zu sagen, ob man es mit chemischer Isomerie oder mit Polymorphie zu tun hat. Infolgedessen gibt es eine Reihe von strittigen Erscheinungen, die von manchen Forschern als Polymorphie, von anderen als Isomerie gedeutet werden. Denn solch labile Isomere verhalten sich auch bei chemischen Umwandlungen wie ein einheitlicher Stoff und bilden keine verschiedenen Derivate. Zur Entscheidung kann dann zuweilen die Tatsache herangezogen werden, daß bei Polymorphie, nicht aber bei Isomerie, die jeweils stabile Form notwendig den höheren Schmelzpunkt, die niedrigere Dampfspannung die kleinere Löslichkeit besitzt; man kann also, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, den Schluß ziehen, daß Isomerie vorliegt. Ferner erniedrigen Isomere, wenn man sie zusammen mischt, gegenseitig ihren Schmelzpunkt; man findet wie bei beliebigen anderen Stoffen eine Schmelzpunktskurve, die durch die Existenz eines eutektischen Punktes charakterisiert ist, während bei polymorphen Formen intermediäre Schmelzpunkte oder ein Schmelzpunkt, der niedriger liegt als derjenige der beiden Körper, absolut unmöglich ist.

3. Chemische Isomerie. Statik. Als chemisch isomer bezeichnet man solche Stoffe, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht Unterschiede in physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen. Im Gegensatze zu Polymorphie ist chemische Isomerie nicht auf einen bestimmten Aggregatzustand beschränkt. Die Deutung, daß chemische Isomerie auf verschiedener Anordnung der Atome im Molekül beruhe, setzt notwendig voraus, daß die Atome im Molekülverband sich nicht in regelloser Weise durcheinander bewegen, sondern daß gewisse Kräfte existieren, welche sie in bestimmter gegenseitiger Lage festhalten. Die Gesetze kennen zu lernen, welche diesen Aufbau bedingen, ist die Aufgabe der Lehre von der Konstitution der Verbindungen (vgl. den Artikel „Konstitution"). Zur Entwickelung der Konstitutionslehre, die auf dem Boden der organischen Chemie erwachsen ist, hat das systematische Studium der Isomerieerscheinungen und das Bestreben, alle Verbindungen einer bestimmten Zusammensetzung vollzählig darzustellen, außerordentlich viel beigetragen. Der Erfolg dieser Anstrengungen ist denn auch der gewesen, daß die ungeheure Anzahl von existierenden Verbindungen systematisch zusammengefaßt werden kann und daß sich auf Grund der Theorie voraussagen läßt, wieviel Isomere einer bestimmten empirischen Formel existieren können.

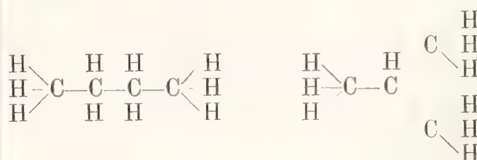
Isomerie kann bedingt sein erstens durch die verschiedene Verkettung, welche die Atome im Molekül zusammenhält — Strukturisomerie — und zweitens bei gleicher Struktur durch die verschiedene räumliche Lage, welche den Atomen innerhalb des Moleküls zukommt — Stereoisomerie.

3a) Strukturisomerie. Ueber die Prinzipien der Strukturlehre vgl. die Artikel „Organische Chemie" und „Konstitution". Hier sei nur kurz erwähnt, daß dieser Lehre die Annahme zugrunde liegt, daß jedes Atom in direkte Beziehung treten kann nur mit einer ganz bestimmten Zahl anderer Atome, die durch die Valenzzahl charakterisiert ist. Auf dieser Basis läßt sich eine Einteilung der Strukturisomeren in verschiedene Arten aufstellen.

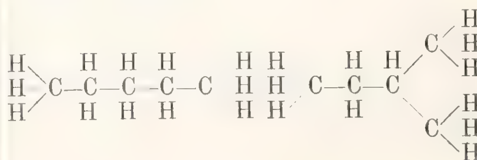
Kettenisomerie. Auf Grund der Voraussetzung der Einwertigkeit des Wasserstoffatoms und der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs — mit vier unter sich gleichen Valenzen — ergibt sich, daß in Kohlenwasserstoffen, die mehr als ein C-Atom im Molekül enthalten, der Zusammenhang der Atome nur durch den Kohlenstoff vermittelt werden kann und daß von den drei einfachsten Kohlenwasserstoffen Methan, Aethan und Propan

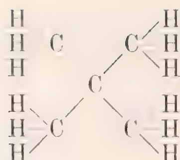


keine Isomere existieren, daß es aber zwei Butane



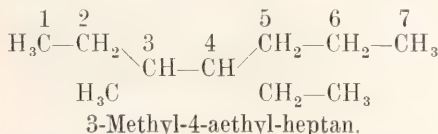
und drei Pentane





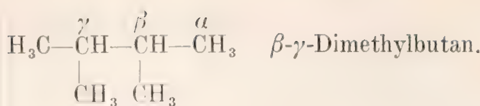
geben muß. Mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der Isomeren außerordentlich. Es läßt sich leicht ableiten, daß für C_6H_{14} fünf, für C_7H_{16} neun, für $C_{13}H_{18}$ 18, für $C_{14}H_{30}$ bereits 1855 Möglichkeiten sich ergeben.

Diese Art der Isomerie, die auf Verschiedenheit der Kohlenstoffkette beruht, nennt man Kettenisomerie. Zur Bezeichnung der Isomeren bedient man sich der auf dem Kongreß in Genf 1892 beschlossenen internationalen Nomenklatur. Man nennt die Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufender Kohlenstoffatomkette normale Kohlenwasserstoffe. Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette werden als Substitutionsprodukte der normalen betrachtet, wobei man den Namen auf die längste normale Kette bezieht, die man in der Strukturformel auffinden kann, und zeigt den Ort der Substitution durch fortlaufende Numerierung an, z. B.



3-Methyl-4-aethyl-heptan.

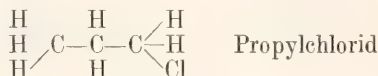
Häufig wird der Ort der Substitution statt durch Ziffern, durch griechische Buchstaben angegeben (z. B. in M. M. Richters Lexikon der organischen Verbindungen).



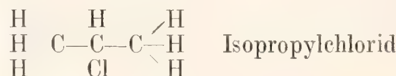
β-γ-Dimethylbutan.

Außerdem sind für manche Glieder besondere Namen gebräuchlich, die im Artikel „Aliphatische Kohlenwasserstoffe“ angeführt sind.

Ortsisomerie. Bei Substitutionsprodukten von Kohlenwasserstoffen können Isomerien veranlaßt sein entweder durch die Verschiedenheit des Kohlenstoffskelettes (Kettenisomerie) oder bei Gleichheit des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffes dadurch, daß verschiedene unter sich ungleiche Wasserstoffatome substituiert sind. Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Vom Methan und Aethan leiten sich keine ortsisomeren Monosubstitutionsprodukte ab, da alle Wasserstoffatome gleichwertig sind. Dagegen gibt es zwei isomere Derivate des Propans.



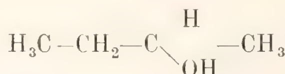
Propylchlorid

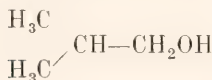


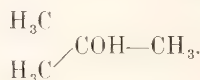
Isopropylchlorid

Zur Erläuterung sei angeführt, daß es vier isomere Butylalkohole (oder Butylchloride) gibt, von denen je zwei (die untereinander stehenden) kettenisomer und je zwei (die in der Horizontalreihe stehenden) ortsisomer sind.









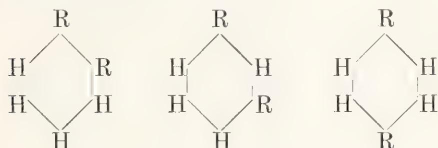
Als allgemeine Bezeichnungsweise gilt auch hier die Bezifferung mit der Angabe des Substituenten. Es ist leicht ersichtlich, wie sehr sich die Isomerien häufen müssen, wenn zwei und mehr Substituenten in das Molekül eintreten.

Unter dem Namen Metamerie[1]) werden häufig (vielleicht überflüssigerweise) solche Isomeriefälle zusammengefaßt, die dadurch entstehen, daß unter sich verschiedene Radikale durch mehrwertige Atome verknüpft sind, z. B. die Isomerie von Methylamyläther $H_3C.O.C_5H_{11}$, Aethylbutyläther $C_2H_5.O.C_4H_9$ und Dipropyläther $C_3H_7.O.C_3H_7$.

Kernisomerie. In der Geschichte der Strukturlehre hat die Erforschung der zahlreichen Isomerien, die bei Substitutionsprodukten des Benzols auftreten, eine beson-

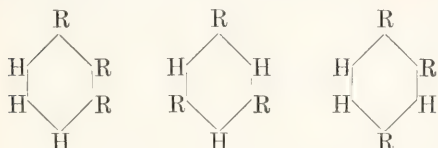
[1]) Der Begriff, der mit dem Wort Metamerie verbunden wird, hat mehrfach gewechselt. Berzelius hat den Ausdruck geprägt, um solche Sonderfälle von Isomeren zu kennzeichnen, die sich ineinander umwandeln lassen. In diesem Sinne wird das Wort heute nicht mehr gebraucht. Zurzeit wird Metamerie von manchen als gleichbedeutend mit Strukturisomerie verwendet, von anderen für den hier gekennzeichneten Spezialfall der Strukturisomerie.

ders große Rolle gespielt. Die Aufklärung der Konstitution des Benzols, seine Auffassung als Ringsystem basiert auf diesen Untersuchungen. Heute liest man umgekehrt aus der festgestellten Konstitutionsformel des Benzols — ebenso beim Naphthalin, Anthracen usw. — die Isomeriemöglichkeiten ab. Für die Technik ist das systematische Aufsuchen dieser Isomeren von außerordentlicher Wichtigkeit. Das Benzol (vgl. die Artikel „Benzol" und „Aromatische Verbindungen") hat 6 unter sich gleichwertige Wasserstoffatome, deshalb existiert auch bei Monosubstitutionsprodukten des Benzols keine Isomerie. Dagegen existieren 3 isomere Disubstitutionsprodukte:

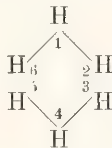


die man als ortho- (o), meta- (m) und para- (p)-Verbindungen bezeichnet. Diese Art der Isomerie wird Kernisomerie genannt.

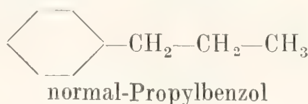
Treten drei Substituenten in den Benzolkern ein, so hängt die Anzahl der möglichen Isomerien davon ab, ob die Substituenten unter sich gleich oder ungleich sind. Im ersten Fall gibt es drei Isomere:



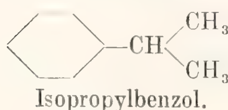
die als vicinal (v), symmetrisch (s) und asymmetrisch (a) unterschieden werden. Allgemein gebräuchlich ist außer dieser Nomenklatur die Bezeichnung durch Bezifferung:



Von Seitenkettenisomerie spricht man bei aromatischen Verbindungen, wenn die Isomerie durch verschiedene Struktur einer Seitenkette veranlaßt ist, z. B.



normal-Propylbenzol



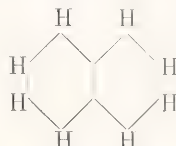
Isopropylbenzol.

Als gemischte Isomerie pflegt man zu bezeichnen, wenn in einem Falle der Substituent im Benzolkern, im anderen Fall in der Seitenkette sitzt, z. B.



Ganz ähnlicher Art, nur noch zahlreicher, sind die Isomerien bei kondensierten aromatischen Verbindungen.

So leiten sich vom Naphtalin



zwei kernisomere Monosubstitutionsprodukte



und (bei Gleichheit der Substituenten) 10 Disubstitutionsprodukte ab. Zur Unterscheidung derselben bedient man sich einer fortlaufenden Bezifferung:



Die unter sich gleichartigen Stellen 1, 4, 5 und 8 werden als α-, die Stellen 2, 3, 6, 7 als β-Stellung bezeichnet. Für Disubstitutionsprodukte von der Stellung 1,5 ist die Vorsilbe ana, für die 1,8-Verbindung peri viel gebraucht. Ueber die Isomerieverhältnisse bei anderen kondensierten Ringsystemen und bei heterozyklischen Verbindungen vgl. die betreffenden Artikel.

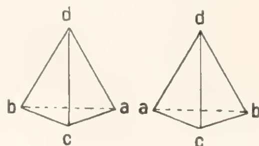
3b) Stereoisomerie. In den ersten Zeiten der sich entwickelnden Konstitutionslehre galt es wohl als Vermessenheit, wenn gelegentlich eine Aeußerung fiel, das Problem habe sich darauf zu erstrecken, die relative räumliche Lage der Atome im Molekül zu ergründen. Aber diese allzu große Behutsamkeit hat sich nicht gerechtfertigt. Der konsequente Ausbau der Atomtheorie verlangte die Lösung dieser Frage, deren Inangriffnahme dann auch von hervorragendem Erfolg begleitet war. Die Raumchemie oder Stereochemie hat als Fundament das Studium der Isomerie, ihre Begründung ging von Isomeriefällen aus, welche die Strukturlehre nicht zu deuten vermochte. Man hat zwei Arten der Stereoisomerie zu unterscheiden, die Spiegelbildisomerie und die geometrische Isomerie oder Cis-Transisomerie.

α) Spiegelbildisomerie oder optische Isomerie. Die Geschichte der Stereoisomerie knüpft an die grundlegenden Arbeiten von Pasteur über die Weinsäuren an (1848 bis 1853). Dieser fand, daß sich die optisch inaktive Traubensäure mit Hilfe von Methoden, welche weiter unten besprochen werden, in zwei Säuren, die d- und l-Weinsäuren zerlegen läßt, die, in allen sonstigen Eigenschaften sich gleichend, nur dadurch unterschieden waren, daß die eine die Ebene des polarisierten Lichtstrahles ebensoviel nach rechts drehte, wie die andere nach links. Pasteur verglich diese optischen Antipoden mit dem Quarz, von dem man Kristalle kennt, die linksdrehend und andere, die rechtsdrehend sind (enantiomorphe Formen), wobei aber die optische Aktivität an den Kristallzustand gebunden ist und mit diesem verschwindet. Pasteur sprach sich mit vollster Klarheit darüber aus, daß in derselben Weise, wie das Polarisationsvermögen des Quarzes durch die Asymmetrie der Kristallstruktur verursacht ist, so die optische Aktivität der beiden Weinsäuren, die ja in Lösung bestehen bleibt, dadurch hervorgerufen sein müsse, daß die Anordnung der Atome im Molekül asymmetrisch sei, gleich einer gewundenen Treppe oder einem asymmetrischen Tetraeder, und zwar in der Weise, daß ein Molekül l-Weinsäure das Spiegelbild eines d-Weinsäuremoleküls wäre. Er verallgemeinerte seinen Befund dahin, daß es zu jedem optisch aktiven Stoff das Spiegelbild geben müsse, das sich von dem ersteren nur durch das optische Drehungsvermögen unterscheidet. Darüber, wie die Anordnung der Atome im Molekül der Weinsäure im einzelnen sei, konnte damals nichts gesagt werden, da zu jener Zeit die Strukturlehre noch nicht existierte. Eine Arbeit von I. Wislicenus (1873) über die Milchsäure ließ die Notwendigkeit von Raumformeln erneut hervortreten. Im Jahre 1874, also zu einer Zeit, wo die Strukturlehre voll entwickelt war, erschienen fast gleichzeitig zwei Arbeiten, von van't Hoff und Le Bel, welche die Ideen Pasteurs vom Standpunkte der Strukturlehre aus spezialisierten und damit die theoretischen Grundlagen der Stereochemie schufen. Ohne auf die historische Entwickelung weiter einzugehen, sollen die Hauptlehren dieser Theorie in ihrer heutigen Gestalt kurz auseinandergesetzt werden.

Bedingung des Auftretens von optischer Isomerie. Ganz allgemein läßt sich der Satz formulieren, daß optische Aktivität gebunden ist an einen asymmetrischen Aufbau der Atome im Molekül — Enantiomorphismus der Molekularstruktur — der so beschaffen sein muß, daß das Molekül weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriezentrum aufweist. Das Spiegelbild eines derartigen Moleküls läßt sich mit dem Bild nicht zur Deckung bringen. Es existieren dann stets zwei Isomere, die sich dadurch unterscheiden, daß das eine die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, das andere nach rechts dreht. Diesen allgemeinen Bedingungen entsprechen eine Reihe von Spezialfällen:

Asymmetrisches Kohlenstoffatom. Der bei weitem häufigste und wichtigste Fall von molekularer Asymmetrie ist das Auftreten eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, d. h. eines Kohlenstoffatoms, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist.

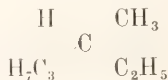
Die Theorie von van't Hoff und Le Bel geht davon aus, daß die vier Radikale nicht in einer Ebene liegen, sondern im Raum verteilt sind. Im Falle der symmetrischen Verteilung kommen dann die vier Gruppen an die Ecken eines regulären Tetraeders zu liegen. Das Modell läßt klar erkennen, daß zwei Anordnungen existieren müssen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.



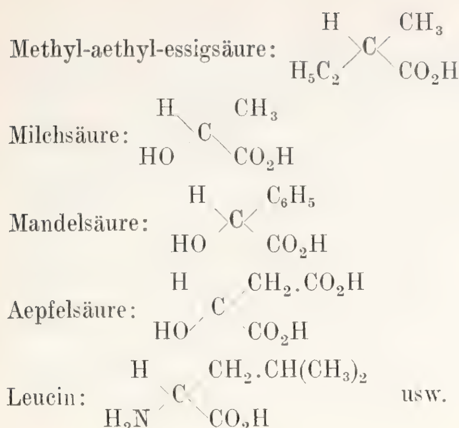
Van't Hoff, der auf Kekulés Arbeiten weiter baute, nimmt an, daß eine derartige räumliche Anordnung dadurch zustande kommt, daß das Kohlenstoffatom vier Valenzen besitzt, die nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, deren Zentrum das C-Atom einnimmt, Le Bel, der sich näher an Pasteur anlehnte, sieht von der Annahme von gerichteten Einzelkräften ab, sondern setzt voraus, daß die räumliche Gruppierung das Resultat eines Gleichgewichtszustandes sei, der sich zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften der Atome und Radikale einstellt (über andere Auffassungen vgl. den Artikel „Valenz").

Die Prognose, daß bei allen Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, optische Isomerie auftreten müsse, ist durch systematische Studien durchaus bestätigt worden. Einige Beispiele von optisch-aktiven Verbindungen, die ein asymmetrisches C-Atom enthalten, seien angeführt:

Methyl-aethyl-propyl-methan oder 3. Methylhexan



(2.) Methyl-butanol (.1.): H CH_3 C H_5C_2 CH_2OH



Charakterisierung der Spiegelbildisomerie. Spiegelbildisomere sind, gleichgültig, ob die Isomerie durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom oder durch andere molekulare Asymmetrie bedingt ist, dadurch ausgezeichnet, daß sie in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten aneinander völlig gleichen; sie besitzen denselben Schmelz- und Siedepunkt, gleiche Dichte, Lichtbrechung, Löslichkeit, gleiche Lösungs-, Neutralisations- und Verbrennungswärme und gleiche Affinitätskonstanten usw. und unterscheiden sich außer in der Kristallform wesentlich nur durch ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht.

Racemverbindungen und Spaltung derselben. Sehr häufig vereinigen sich optische Antipoden in äquimolekularen Mengen zu Racemverbindungen. Das sind lockere Verbindungen, die in kristallisiertem Zustand beständig, beim Lösen oder Schmelzen ganz oder weitgehend in ihre Komponenten zerfallen (Beispiel: Traubensäure, eine Verbindung gleicher Moleküle d- und l-Weinsäure).

Wegen der völligen Gleichheit der physikalischen Eigenschaften gelingt es nicht, wie bei anderen Isomeren, durch Kristallisation, Destillation oder dergleichen, ein solches inaktives Gemisch in die Komponenten zu zerlegen, dafür existieren jedoch besondere Methoden, die hauptsächlich von Pasteur geschaffen wurden. Die Aufgabe ist von großer Wichtigkeit, da bei Synthesen stets die d- und l-Verbindung nebeneinander in gleichen Mengen entstehen. Die Methoden zur Spaltung inaktiver Gemenge sind folgende:

Spontane Spaltung. Zuweilen kristallisiert aus der Lösung des inaktiven Gemenges nicht eine Racemverbindung, sondern die optischen Antipoden getrennt aus. Manchmal ist diese Erscheinung an ein bestimmtes Temperaturbereich gebunden. Die Antipoden unterscheiden sich durch die Kristallform (enantiomorphe Formen) und können durch Auslese getrennt werden; zuweilen gelingt die Trennung auch durch Uebersättigung. Die Methode ist historisch wichtig, wird jedoch praktisch nur selten verwendet.

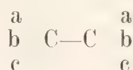
Spaltung durch Salzbildung mit optisch-aktiven Basen und Säuren. Besitzt die zu spaltende Verbindung den Charakter einer Säure, so erhält man durch Vereinigung mit einer optisch-aktiven Base zwei Salze: d-Säure + Base und l-Säure + Base. Diese beiden Salze stehen zueinander nicht mehr im Verhältnis von Bild zu Spiegelbild, unterscheiden sich infolgedessen voneinander in ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch in der Löslichkeit und können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Aus den auf diese Weise dargestellten Salzen lassen sich dann die optisch-aktiven Säuren in Freiheit setzen. Desgleichen kann man ein inaktives Basengemenge durch eine optisch-aktive Säure spalten. Statt der Salzbildung kann man auch irgendeine andere Art von Verbindung mit einer optisch-aktiven Substanz herstellen, die leicht wieder zersetzt werden kann. So lassen sich inaktive Aldehyde in ihre Komponenten zerlegen, indem man sie mit einem optisch-aktiven Hydrazin, z. B. Menthylhydrazin, zu Hydrazonen vereinigt, diese durch fraktionierte Kristallisation trennt und alsdann den Aldehyd wieder in Freiheit setzt. Die Spaltung mit Säuren und Basen ist die am häufigsten angewandte Methode; als Säuren benützt man dabei Weinsäure, Kampfersulfosäure, Bromkampfersulfosäure usw., als Base die Alkaloide Chinin, Cinchonin, Brucin, Strychnin, Morphin u. a. Der erzielte Erfolg hängt von der guten Kristallisationsfähigkeit der Salze und dem Unterschied in der Löslichkeit derselben ab; zuweilen wird die Trennung erschwert durch Bildung partiell-racemischer Verbindungen. Darunter versteht man Verbindungen aus dem ungespaltenen Racemkörper mit der zugesetzten aktiven Komponente.

Biochemische Methode. Sehr häufig zerstören niedere Organismen (Hefen, Schimmelpilze usw.) optische Antipoden mit verschieden großer Geschwindigkeit, so daß nach genügend langer Einwirkung nur die eine der beiden Komponenten zurückbleibt. So oxydiert z. B. Penicillium glaucum d-Leucin rascher als das isomere. Durch Auswahl geeigneter Organismen kann es gelingen, aus dem inaktiven Gemenge im einen Fall die d- und im anderen Fall die l-Form zu zerstören. Die Methode hat den Uebelstand daß die Hälfte des angewandten Materials verloren geht, andererseits den Vorteil, daß sie auch für Substanzen, die weder saure

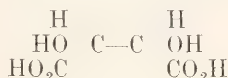
noch basische Eigenschaften besitzen, z. B. für Alkohole, anwendbar ist. Wesensgleich mit der Spaltung durch niedere Organismen ist die Anwendung von Enzymen, welche häufig auf optische Antipoden mit verschiedener Geschwindigkeit einwirken.

Optische Antipoden reagieren mit einer zweiten optisch-aktiven Substanz mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit; so erfolgt die Esterbildung aus den optisch entgegengesetzten Säuren einerseits und einem optisch-aktiven Alkohol andererseits nicht mit derselben Schnelligkeit. Das Resultat wird sein, daß ein Bruchteil einer optisch-aktiven Säure unverestert bleibt und von dem Rest abgetrennt werden kann.

Verbindungen, die zwei und mehr asymmetrische C-Atome enthalten. Die Isomeriefälle werden zahlreicher, wenn in einer Verbindung zwei oder mehr asymmetrische C-Atome vorhanden sind. Der einfachste Fall ist der, daß eine Substanz zwei gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, also dem Schema



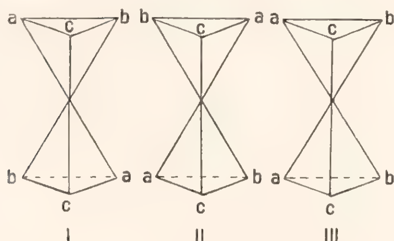
entspricht, wie z. B. die Weinsäure.



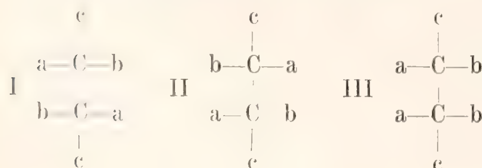
Jedes Halbmolekül, das mit A bezeichnet sei, kann dann in zwei Spiegelbildformen + A und —A auftreten, die in dreierlei Weise kombiniert werden können:



Im Modell entspricht dies folgenden Figuren:

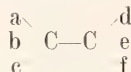


Der Bequemlichkeit halber pflegt man dieselben auf die Ebene zu projizieren:



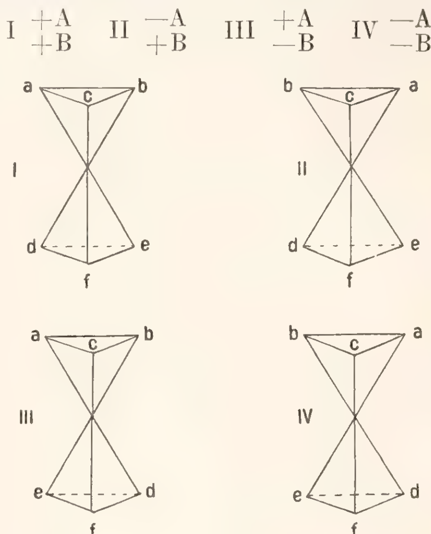
Es ist leicht ersichtlich, daß im Falle I und II die Links- bezw. Rechtsdrehungen der beiden Hälften sich addieren, im Fall III aber sich gegenseitig aufheben. Es werden also die Bilder I und II zwei optisch aktive Antipoden darstellen, während der Formel III eine durch „intramolekulare Kompensation inaktive“ Verbindung entspricht. So kennt man bei der Weinsäure eine l- und d-Weinsäure, die sich zu der Racemverbindung, der Traubensäure, vereinigen können, und eine inaktive „Mesoweinsäure“, die — im Gegensatze zur Traubensäure — nicht in optisch-aktive Komponenten zerlegbar ist.

Ein Molekül mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen C-Atomen



kann in 4 isomeren Formen existieren.

I $+A$ $+B$ II $-A$ $+B$ III $+A$ $-B$ IV $-A$ $-B$



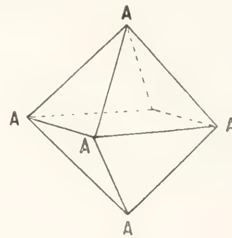
Es ist deutlich, daß die Formeln I und IV einerseits, II und III andererseits im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, also zwei Paare von optischen Antipoden repräsentieren. IV wird gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen aufweisen wie I und in demselben Verhältnis zueinander stehen II und III. I und IV sowie II und III können je zu einem Racemkörper zusammentreten. Viel einschneidender aber sind die Unterschiede zwischen I und II und zwischen III und IV. Bei diesen Isomeren sind die Entfernungen zwischen den Radikalen der beiden Molekülhälften verschieden groß, während bei spiegelbildisomeren Formen solche Unterschiede nicht existieren. Damit hängt dann zusammen, daß die Eigenschaftsunterschiede derartiger isomerer Formen viel größer sind. Man bezeichnet sie auch

als diastereomer, im Gegensatz zu den enantiostereomeren Verbindungen. Auch bei Stoffen, welche mehr als 2 asymmetrische C-Atome im Molekül besitzen, ist die Anzahl der möglichen Isomeren leicht aus dem Modell ableitbar. Hier sei nur erwähnt, daß einem Molekül mit n unter sich ungleichen asymmetrischen C-Atomen 2^n Isomere entsprechen. Unter den Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind von besonderer Wichtigkeit die Zuckerarten, deren Isomerieverhältnisse insbesondere von E. Fischer eingehend untersucht wurden, mit dem Resultat, daß die Lehren der Stereochemie sich durchaus als richtig erwiesen und als Leitstern der Forschung bewährt haben. Ueber die Bestimmung der den einzelnen Isomeren zukommenden Konfiguration vgl. die am Schlusse des Artikels zitierten Lehrbücher.

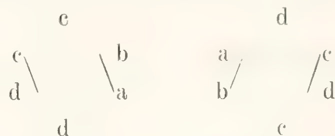
Andere asymmetrische Zentralatome. Die Idee des asymmetrischen Kohlenstoffes gab die Anregung zu systematischen Versuchen, ob nicht auch andere Elementaratome als Zentrum eines asymmetrischen Moleküls fungieren könnten. Zu sicheren Resultaten ist man zuerst beim Stickstoff gekommen. Pope und Peachy zeigten, daß das Benzyl-phenyl-allyl-methyl-ammoniumjodid $N{<}\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_3H_5\\ J\end{matrix}$ sich durch Spaltung mit einer optisch aktiven Säure in 2 entgegensetzt drehende optische Isomere zerlegen ließ, und man fand dann, daß diese Isomerie allgemein existiert bei Ammoniumsalzen, welche außer dem Säurerest 4 verschiedene Kohlenstoffradikale tragen: $N{<}\begin{matrix}a\\ b\\ c\\ d\\ x\end{matrix}$

Aber auch Aminoxyde vom Typus $O = N{<}\begin{matrix}a\\ b\\ c\end{matrix}$ konnten in aktiver Form erhalten werden (Meisenheimer).

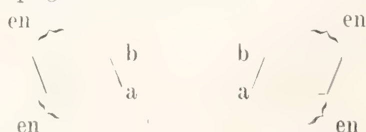
Analoga der Aminoxyde sind Verbindungen des Phosphors $O = P{<}\begin{matrix}a\\ b\\ c\end{matrix}$, die ebenfalls aktiviert werden konnten. Ein asymmetrisches Schwefelatom ist in den Sulfoniumverbindungen $S{<}\begin{matrix}a\\ b\\ c\\ x\end{matrix}$ vorhanden. Solche Verbindungen sind zuerst von Pope und seinen Schülern in optisch-aktiven Formen erhalten worden, dem es auch gelang, analog zusammengesetzte Seleniumverbindungen und Zinnverbindungen $Sn{<}\begin{matrix}a\\ b\\ c\\ x\end{matrix}$ in die optischen Antipoden zu spalten. Auch optisch-aktive Siliciumverbindungen sind bekannt. In jüngster Zeit hat A. Werner optisch-aktive Kobalt-, Rhodium-, Chrom-, und Eisenverbindungen herzustellen vermocht. Dies sind Verbindungen, die im strukturellen Bau von den bis jetzt besprochenen durchaus abweichen. Sie gehören zu der großen Klasse anorganischer Komplexverbindungen, welche Werner in systematischen Arbeiten durchforscht und für welche er eine Strukturtheorie aufgestellt hat, welche das bis dahin unentwirrbare Gebiet in wunderbarer Weise durchleuchtet hat (vgl. die Artikel „Valenz" und „Konstitution"). Es ist eine glänzende Bestätigung seiner Theorie, daß solche Stoffe, denen nach seiner Lehre die molekulare Symmetrie fehlt, tatsächlich gespalten und in optisch-aktiven Formen erhalten werden konnten. Ohne an dieser Stelle auf die Prinzipien dieser Systematik eingehen zu können, seien hier nur einige der Verbindungstypen erwähnt, bei welchen optische Isomerie realisiert werden konnte. Nach Werner befindet sich das Metallatom in der Mitte eines Oktaeders, dessen Ecken von den 6 Gruppen des Metallkomplexes MeA_6 besetzt sind.



Optische Isomerie ist dann zu erwarten, wenn von den 6 Gruppen 4 untereinander verschieden sind in folgender Anordnung:

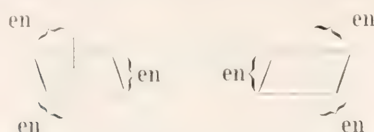


Aber auch bei 3 verschiedenen Gruppen ist eine Anordnung möglich, bei der Bild und Spiegelbild nicht deckbar ist:

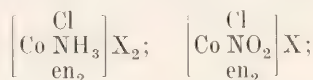


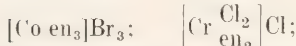
Dabei bedeutet en ein Molekül Aethylendiamin $(C_2H_4)(NH_2)_2$, das zwei Koordina-

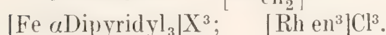
tionsstellen zu besetzen vermag. Schließlich kann sogar ohne jede Verschiedenheit der Radikale optische Isomerie eintreten:



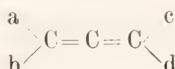
Beispiele von Verbindungen, welche in optisch-aktive Komponenten zerlegt werden konnten, sind:



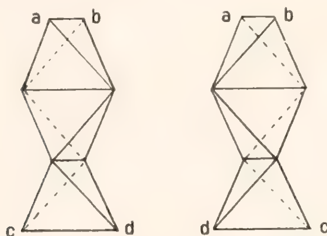




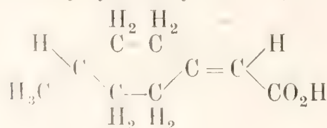
Optische Isomerie bei Verbindungen, welche ohne ein asymmetrisches Zentralatom zu besitzen, Molekularasymmetrie aufweisen. Van 't Hoff hatte darauf hingewiesen, daß mit Hilfe des Kohlenstofftetraeders konstruierte Modelle von Verbindungen



molekulare Asymmetrie und also die Möglichkeit optischer Aktivität erwarten lassen, wenn a und b und c und d untereinander verschieden sind. Diese Gruppen kommen, wie die Figur ersehen läßt, in die Ecken eines rhombischen Sphenoides zu liegen.

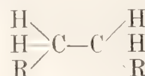


Solche Stoffe, die sich vom Kohlenwasserstoff Allen ableiten, konnten bisher nicht dargestellt werden; dagegen ist es in einem anderen Falle, der ganz ähnliche räumliche Verhältnisse aufweist, möglich gewesen, molekulare Asymmetrie durch Spaltung in optisch-aktive Verbindungen nachzuweisen. Dies gelang Perkin, Pope und Wallach bei der Methylzyklohexylidenessigsäure

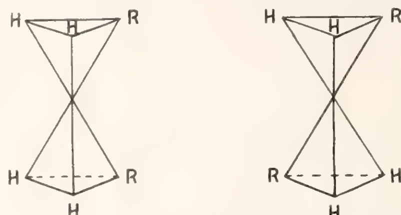


Die 4 paarweise verschiedenen Reste sind H, CO_2H und H, CH_3. An Stelle einer zweiten C = C-Doppelbindung steht hier der analoge räumliche Verhältnisse aufweisende Zyklohexanring. Man hat diese Art von Asymmetrie auch Centroasymmetrie genannt.

β) Geometrische Isomerie oder Cis-Trans-Isomerie. Bei C = C-Doppelbindung. Wenn man mit Hilfe des Tetraedermodells die Formel des Aethans konstruiert, so erscheint es möglich, daß Substitutionsprodukte desselben von der Formel



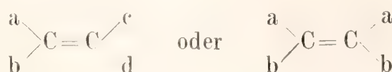
in isomeren Formen auftreten, die etwa folgenden Figuren entsprächen:



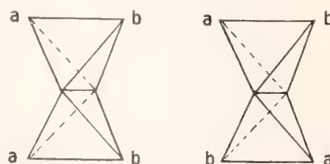
Solche Isomerien könnten in großer Zahl auftreten, wenn die beiden Tetraeder in jeder beliebigen Lage dauernd beharren könnten, in welche sie durch Rotation um die Mittelachse gelangen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß derartige Isomere nicht existieren und diese Tatsache ist dahin zu deuten, daß diese verschiedenen Lagen keinen irgendwie dauernden Zuständen entsprechen; man sagt also, zwei durch einfache Bindung verknüpfte Kohlenstoffatome können frei um die sie verbindende Achse rotieren.

Ganz anders ist die Sachlage dann, wenn die beiden Kohlenstoffatome durch Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Das körperliche Modell läßt vermuten, daß in diesem Falle die freie Rotation aufgehoben ist und dem entsprechen die tatsächlich beobachteten Isomerienfälle.

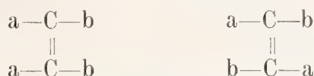
Aethylenderivate, die nach dem allgemeinen Schema



gebaut sind, existieren allgemein in 2 isomeren Formen.

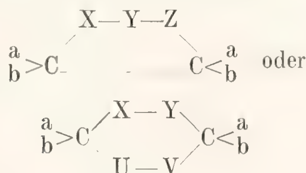


Man gebraucht meist die vereinfachten Symbole



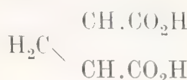
und nennt die Isomeren der ersten Art, bei welcher die gleichartigen Gruppen benachbart sind, cis-Form, die der zweiten Art trans-Form. Die von J. Wislicenus eingeführte Bezeichnung plansymmetrisch und axialsymmetrisch sind nicht mehr üblich. Aus dem Modell dieser Isomeren ist ersichtlich, daß die 4 Gruppen in einer Ebene stehen, und daß sie sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Dementsprechend ist auch der Charakter dieser Isomerie ganz anders als bei spiegelbildisomeren Verbindungen. Solche Isomere zeigen niemals optische Aktivität, sie unterscheiden sich dagegen in ihrem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten voneinander so, daß charakteristische allgemeine Merkmale, welche Cis-Trans-Isomere von Strukturisomeren zu unterscheiden gestatten, nicht existieren — eine relativ leichte gegenseitige Verwandelbarkeit ist den Cis-Trans-Isomeren meist zu eigen. Die Feststellung geometrischer Isomerie muß deshalb in jedem einzelnen Fall in der Weise erfolgen, daß man die Strukturidentität der Isomeren aufweist. Es gibt also zum Nachweis der geometrischen Isomerie nur das negative Kriterium fehlender Strukturisomerie. Beispiele von geometrisch isomeren Verbindungen sind: Dimethyläthylen $H_3C.CH = CH.CH_3$, Stilben $C_6H_5.CH = CHC_6H_5$. Crotonsäure und Isocrotonsäure $H_3C.CH = CH.CO_2H$, Zimtsäure und Allozimtsäure $C_6H_5.CH = CHCO_2H$, Malein- und Fumarsäure $HO_2C.CH = CH.CO_2H$.

Geometrische Isomerie bei ringförmigen Verbindungen. Eine der geometrischen Isomerie bei Aethylenderivaten ganz ähnliche Isomerie existiert bei ringförmigen Verbindungen. Denkt man sich an Stelle der doppelten Bindung, welche die 2 C-Atome verknüpft, indirekte Bindung, d. h. solche, welche durch Zwischenschiebung einer beliebigen Zahl irgendwelcher Elementengruppe U, V, X, Y, Z zustande kommt, so kommt man zu ringförmigen Verbindungen von dem allgemeinen Schema:

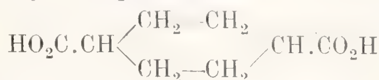


Unter der Voraussetzung, daß diese indirekte Doppelbindung die freie Rotation ebenso aufhebt wie die eigentliche Doppelbindung, ist der Schluß zu ziehen, daß bei ringförmigen Verbindungen Isomerien von derselben Zahl und demselben Charakter existieren müssen, wie bei Aethylenderivaten. Dem entsprechen auch die Tatsachen. Beispiele von solchen Isomeriefällen sind:

Trimethylendikarbonsäure:

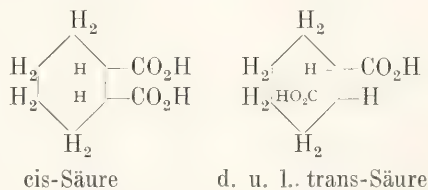


Hexahydroterephthalsäure:

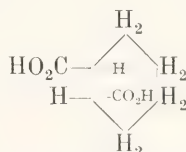


und viele andere.

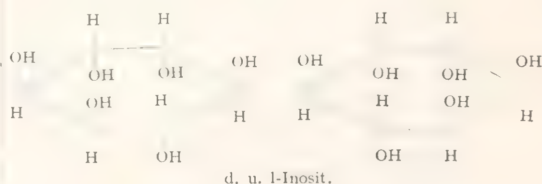
Cis-Trans-Isomerie und Spiegelbildisomerie kommen bei zyklischen Verbindungen zuweilen kombiniert vor, z. B. bei der Hexahydrophtalsäure. Bei der Trans-Säure ist Bild und Spiegelbild nicht deckbar, es ist auch gelungen, sie in die beiden optisch-aktiven Säuren zu spalten, während die Cis-Säure durch intramolekulare Kompensation inaktiv ist wie die Mesoweinsäure. Diese Art von Isomerie, bei welcher die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome durcheinander bedingt ist, hat A. Baeyer relative Asymmetrie genannt.



cis-Säure d. u. l.. trans-Säure

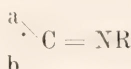


Besondere Erwähnung verdient die optische Aktivität des Inosits, eines Hexahydrohexaoxybenzols, bei welcher die Strukturformel nicht ohne weiteres die Anwesenheit eines asymmetrischen C-Atomes verrät. Das Modell läßt jedoch leicht die Möglichkeit der Molekularasymmetrie erkennen:

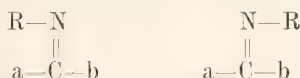


d. u. l-Inosit.

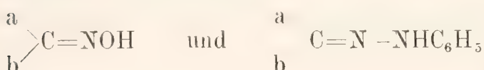
Geometrische Isomerie bei C=N-Doppelbindung. Man hat sich vergeblich bemüht, Ammoniakderivate, bei welchen die 3 Wasserstoffatome durch 3 verschiedene Reste ersetzt sind, N $\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix}$ in optisch aktive Komponenten zu spalten und deutet dies dahin, daß diese 3 Gruppen für gewöhnlich in einer Ebene liegen, was die Möglichkeit von Spiegelbildisomerie ausschließt. Andererseits sind bei Verbindungen von der Konstitution



sehr zahlreiche Isomeriefälle aufgefunden worden, welche der Cis-Trans-Isomerie bei C = C-Doppelbindung ähnlich sind und man zieht daraus den Schluß, daß bei solchen Verbindungen die Gruppe R aus der Ebene abgelenkt werden kann und zwar entweder in der Richtung nach a oder b, wie dies in folgender Formel zum Ausdruck kommt.

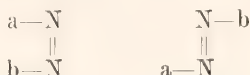


Solche Isomerien sind insbesondere bei Oximen und Hydrazonen



beobachtet worden. Die Isomerie verschwindet bei Gleichheit der Radikale a und b.

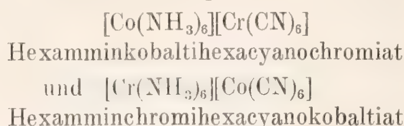
Geometrische Isomerie bei N = N-Doppelbindung. Sehr eigentümliche Isomerieerscheinungen sind beim Studien der Diazoverbindungen aufgefunden worden und haben das Interesse in hohem Maße in Anspruch genommen. Das Resultat vielfacher Diskussionen kann dahin zusammengefaßt werden, daß gewisse Isomerien am besten durch die Annahme gedeutet werden, daß Verbindungen a — N = N — b in 2 räumlich verschiedenen Formen existieren können, die als syn- und anti-Verbindungen unterschieden werden:



Beispiele sind die Diazotate $C_6H_5N = NONa$, die Azocyanide $C_6H_5N = CN$ u. a.

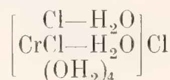
3c) Chemische Isomerie bei anorganischen Verbindungen: Das eingehende Studium insbesondere der anorganischen Komplexverbindungen hat zur Auffindung einer großen Anzahl von Isomeren geführt. A. Werner teilt dieselben in folgende Klassen:

Koordinationsisomerie. Die Isomeren unterscheiden sich nur durch die verschiedene Verteilung der mit dem Zentralatom vereinigten Komponenten. Beispiel:

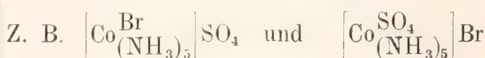


$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$
Hexamminkobaltihexacyanochromiat
und $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
Hexamminchromihexacyanokobaltiat

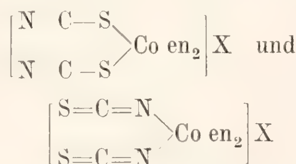
Hydratisomerie ist auf die verschiedene Bindungsart von Wassermolekülen in komplexen Radikalen zurückzuführen. Beispiel: blaues Chromchloridhydrat mit 3 ionisierbaren Chloratomen $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ und grünes Chromchloridhydrat mit einem ionisierbaren Chloratom



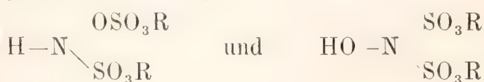
Ionisationsmetamerie beruht darauf, daß gleich zusammengesetzte Verbindungen in verschiedene Ionen dissoziieren; z. B.



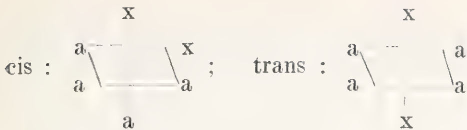
Salzisomere entsprechen in ihren Unterschieden den Estern tautomerer Säuren. Ein Beispiel bieten die normalen und Isorhodanatodiäthylendiaminkobalt-salze:



Strukturisomerie ist bei anorganischen Verbindungen selten. Beispiele sind: Nitramid und untersalpetrige Säure $O_2N—NH_2$ und HON = NOH (von Hantzsch als Stereoisomere betrachtet); ferner die folgenden Verbindungen:



Raumisomerie: die bei anorganischen Komplexsalzen auftretende Spiegelbildisomerie ist schon auf S. 589 besprochen worden. Die räumliche Anordnung der 6 Gruppen der Komplexradikale MeA_6 an den Ecken eines regulären Oktaeders ermöglichten aber auch eine Isomerie, welcher der Cis-Trans-Isomerie bei Aethylenderivaten entspricht. Verbindungen von der Formel $Me\,{}^{a_4}_{x_2}$ existieren in 2 isomeren Formen. Man hat bei Kobalt-, Chrom- und Platinverbindungen diese Art der Isomerie realisieren können.

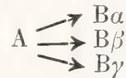


4. Dynamik der isomeren Stoffe. Die Existenz isomerer Verbindungen lehrt, daß die Anordnung der Atome im Molekül eine relativ stabile ist; die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom veranlaßte Spiegelbildisomerie zeigt im besonderen, daß die 4 mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen nicht beliebig ihre Plätze vertauschen können. Man darf jedoch daraus nicht den Schluß ziehen, daß ein Molekül ein so starres Gebilde ist, wie es etwa die üblichen mit Hilfe von Drähten hergestellten Modelle zeigen, sondern es ist anzunehmen, daß die Atome und Atomgruppen im Molekülverband in einem ständigen Schwingungszustande sich befinden und daß die Häufigkeit und die Amplitude dieser Schwingungen von den äußeren Bedingungen in hohem Maße beeinflußt, insbesondere durch Steigerung der Temperatur allgemein vergrößert wird. Zu dieser Annahme zwingt die Erscheinung der Isomerisation, d. h. die Tatsache, daß es eine große Anzahl von isomeren Stoffen gibt, die sich ineinander verwandeln, sich umlagern können. Diese Umlagerung kann eine wechselseitige sein $A \leftrightarrows B$ und führt dann bei homogenen Gebilden zu einem Gleichgewichtszustand; die Umlagerung kann aber auch einseitig in dem Sinne verlaufen, daß zwar unter bestimmten Bedingungen sich A in B umwandelt, während eine Umkehrung dieser Reaktion nicht erfolgt. Man wird dann zwischen einem labilen und einem stabilen Isomeren zu unterscheiden haben.

Die Dynamik der isomeren Stoffe hat außer der Erscheinung der Umlagerung auch die Bildung und chemische Veränderung der Isomeren zu behandeln. Besonderes Interesse beanspruchen insbesondere folgende Fragen:

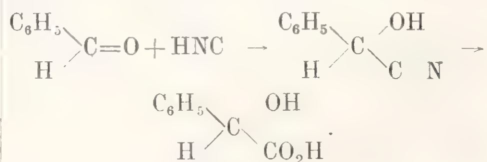
Welche Reaktion spielt sich ab, wenn aus irgendeinem Stoffe A durch eine bestimmte chemische Operation, z. B. durch Substitution, mehrere isomere Stoffe B_α, B_β, B_γ entstehen können? Gibt es irgendwelche Gesetze oder Regelmäßigkeiten, welche vorauszusehen gestatten, ob in solchen Fällen alle möglichen Isomeren nebeneinander entstehen und in welchen relativen Mengen? Welche Unterschiede im chemischen Verhalten weisen chemische Isomere auf, wenn sie unter gleichen Bedingungen der Einwirkung eines bestimmten Reagens unterliegen? Ganz allgemein mag hier betont werden, worauf schon im Artikel „Organische Chemie" hingewiesen wurde, daß die chemische Dynamik sehr viel weniger systematisch bearbeitet und nicht so weit entwickelt ist als die Statik der isomeren Stoffe, so daß im folgenden nur in skizzenhafter Form auf einige Regeln hingewiesen werden kann, welche besondere Wichtigkeit erlangt haben.

4a) Dynamik bei Spiegelbildisomerie. Bildung aus inaktiven Stoffen. Die Frage, ob aus einem gemeinsamen Ausgangsmaterial durch chemische Veränderung alle möglichen Isomeren in gleichen oder verschiedenen Mengenverhältnissen entstehen, ist exakter dahin zu formulieren, ob die Geschwindigkeiten der möglichen Reaktionen:



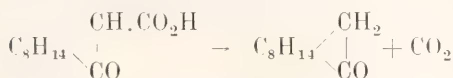
gleich oder verschieden groß sind. Denn es ist klar, daß dasjenige Isomere, dem die größere Bildungsgeschwindigkeit zukommt, nach Ablauf des Prozesses in entsprechend größerer Quantität vorliegen muß. Am einfachsten liegt die Sache dann, wenn 2 Isomere, die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, aus einem nicht aktiven Stoff gebildet werden, wenn also aus einem Molekül C(a)(b)(c)(c) durch Substitution die Verbindung C(a)(b)(c)(d) hergestellt wird, wobei die d- und l-Form gebildet werden kann. Da im ursprünglichen Molekül die beiden Gruppen c vollkommen symmetrisch gelagert sind, liegt kein Grund vor, warum das eine c öfter substituiert werden sollte als das andere. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der d-Form ist demnach ebenso groß wie für die l-Form und die beiden Isomeren entstehen mit genau derselben Geschwindigkeit, also in gleichen Quantitäten. Daher erhält man bei solchen synthetischen Vorgängen — hier liegt ein streng gültiges Gesetz vor — stets ein inaktives Gemenge der beiden Isomeren.

Als Beispiel sei angeführt, daß bei Addition von Blausäure an Benzaldehyd und Verseifung der entstandenen Cyanhydrine inaktive Mandelsäure gebildet wird.



Wie optische Antipoden mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit gebildet werden, so zeigen sie auch bei allen chemischen Veränderungen, die sie unter dem Einflusse irgendeines Reagens erleiden, vollkommen identisches Verhalten und gleiche Reaktionsgeschwindigkeit. Die d- und l-Form irgendeiner optisch-aktiven Säure wird z. B. durch Alkohol mit derselben Geschwindigkeit esterifiziert.

Bildung aus aktiven Stoffen. Die Sachlage ändert sich jedoch, wenn eine solche Reaktion sich mit einer optisch-aktiven Verbindung abspielt, z. B. verestert sich l-Mandelsäure mit l-Menthol langsamer wie d-Mandelsäure. Dies Resultat ist dadurch veranlaßt, daß d-Mandelsäure l-Menthylester und l-Mandelsäure l-Menthylester nicht mehr im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, also energetisch ungleichwertig sind. Aus demselben Grunde ist auch die Verseifungsgeschwindigkeit dieser beiden Ester nicht mehr gleich groß. Es ist oben schon erwähnt worden, daß sich auf diese Tatsachen eine Spaltungsmethode der racemischen Verbindungen begründen läßt. Bredig und Fajans haben gezeigt, daß d- und l-Kamphokarbonsäure unter dem katalytischen Einfluß optisch-aktiver Basen mit verschieden großer Geschwindigkeit Kohlendioxyd abspalten und Kampher bilden.

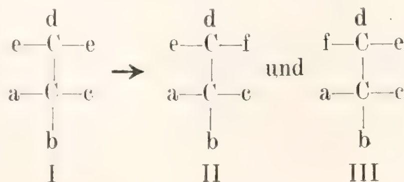


Man erhält also, wenn man den Prozeß vor der Vollendung unterbricht, aus der inaktiven Kamphokarbonsäure aktiven Kampher. Diese Erscheinung ist von demselben Gesichtspunkt aus zu erklären: die optisch-aktive Base vereinigt sich mit den spiegelbildisomeren Säuren zu Salzen, die selbst nicht mehr spiegelbildisomer sind, also verschiedenen Energieinhalt haben und daher verschiedene Zerfallsgeschwindigkeiten aufweisen. Die Base wird stets wieder regeneriert und so vermag eine kleine Menge einer optisch-aktiven Base eine große Menge der Säure asymmetrisch zu spalten, wirkt also als Katalysator. Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie den Schlüssel zum Verständnis der „stereochemischen Spezifizität der Fermente" gibt. Unter diesem Namen wird eine große Gruppe von Erscheinungen zusammengefaßt, welche durch einige Beispiele erläutert werden soll.

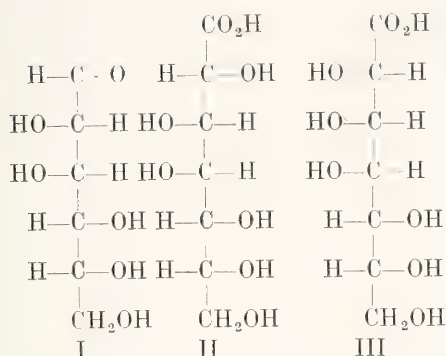
Bei der Hydrolyse des Methyl- und Aethylesters der inaktiven Mandelsäure durch ein fettspaltendes Enzym — Lipase — werden die Ester der d-Säure rascher verseift als die der l-Säure. Stereoisomere Glukoside werden durch Fermente mit sehr verschieden großer Geschwindigkeit gespalten; Hefeferment hydrolysiert z.B. α d-Glukoside rasch, die Isomeren α-l-Glukoside dagegen sehr träge. Die β-Glukoside zeigen ähnliche Unterschiede im Verhalten gegen Emulsin. Racemische Polypeptide werden durch proteolytische Fermente in Aminosäuren zerlegt und zwar die optischen Antipoden mit verschiedener Leichtigkeit. Bei der alkoholischen Gärung der Zuckerarten treten scharfe Unterschiede im Verhalten von stereoisomeren Formen auf, so zwar, daß häufig das eine Isomere kaum angegriffen, ein zweites dagegen rasch vergoren wird. Oxydative Prozesse, die z. B. durch Schimmelpilze hervorgerufen werden können, zerstören von racemischen Gemischen vorzugsweise den einen Antipoden.

Die Auffassung, daß die Wirkungen organischer Fermente den katalytischen Vorgängen an die Seite zu stellen seien, ermöglicht eine Deutung dieser so außerordentlich wichtigen Prozesse. Man wird anzunehmen haben, daß die Fermente, welche ja stets optisch-aktive Stoffe sind, sich mit den Komponenten der Racemverbindung zu lockeren Verbindungen vereinigen, welche sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten und daher mit verschieden großer Geschwindigkeit zerfallen, wobei dann die Unterschiede der Zersetzungsgeschwindigkeit in weitesten Grenzen variieren können.

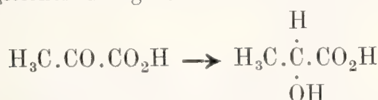
Asymmetrische Synthese. Bei allen bisher besprochenen Beispielen handelt es sich um Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Antipoden eines optisch-aktiven Stoffes betreffen. Von großer Bedeutung sind solche synthetische Reaktionen, bei denen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom neu erzeugt wird. Geht man dabei von einer inaktiven Verbindung aus und stellt durch Substitution eines Radikales eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoff her, so erhält man, wie oben gezeigt wurde, die optischen Antipoden in genau gleichen Mengen. Das ist aber nicht der Fall, wenn das Ausgangsmaterial selbst schon optisch-aktiv ist und nun durch Synthese ein weiteres asymmetrisches Kohlenstoffatom eingefügt ist. Ersetzt man beispielsweise im Molekül I einen Rest e durch die Gruppe f, so können zwei Stereoisomere II und III gebildet werden, die nicht im Verhältnis der Enantiomerie, sondern der Diastereomerie stehen.



Die beiden Radikale e sind in diesem Fall nicht unter sich gleichwertig und die geringen Unterschiede der räumlichen Lage genügen, um zu bewirken, daß durch Substitution die beiden Isomeren II und III nicht mit gleicher Geschwindigkeit gebildet werden, also in ungleicher Menge entstehen. Zuweilen bildet sich sogar das eine von ihnen fast ausschließlich, „ein asymmetrisches C-Atom hat dann ein zweites geboren" (E. Fischer). So entsteht z. B. aus d-Mannose I durch Addition von Blausäure und Verseifung fast nur die eine der beiden möglichen Mannoheptonsäuren II und III.



Verwendet man bei solchen Synthesen eine Substanz, deren aktive Gruppe leicht abgelöst werden kann, so gelingt es, einen optisch-aktiven Stoff aufzubauen, ohne den Weg über das racemische Gemisch beschreiten zu müssen. So entsteht beispielsweise durch Reduktion der Brenztraubensäure oder eines Methyl- oder Aethylesters derselben d- und l-Milchsäure in gleichen Mengen.



Wird dagegen der Ester aus Brenztraubensäure mit l-Menthol $H_3C.CO.CO_2.C_{10}H_{19}$ der Reduktion unterworfen, so entsteht vorwiegend der Ester der l-Milchsäure; durch Verseifung erhält man alsdann optisch-aktive Milchsäure.

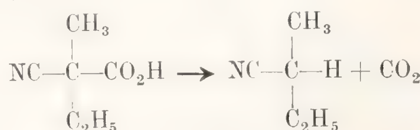
Von einschneidendem Interesse sind insbesondere solche asymmetrische Synthesen, welche mit Hilfe von Katalysatoren erzielt worden sind. Aus Benzaldehyd und Blausäure hat L. Rosenthaler unter der katalytischen Wirkung von Emulsin optisch-aktives Mandelsäurenitril und daraus aktive (linksdrehende) Mandelsäure erhalten.



Bredig und Fiske haben kürzlich gezeigt, daß auch durch die katalytische Wirkung optisch-aktiver Basen in derselben Weise aktive Mandelsäure synthetisiert werden kann. Die Katalysatorwirkung ist auch in diesen Fällen als Uebertragungskatalyse aufzufassen, also auf die intermediäre Bildung einer Verbindung von Katalysator mit dem reagierenden Stoff zurückzuführen. Die asymmetrische Synthese ist eine Erscheinung, die für physiologische Vorgänge in pflanzlichem und tierischem Organismus von einschneidendster Bedeutung ist. Die Tatsache, daß beim Assimilisationsprozeß aus der inaktiven Kohlensäure bezw. dem Formaldehyd optisch aktiver Traubenzucker gebildet wird, wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß sich diese Synthese imChlorophyllkorn vollzieht, das aus optisch-aktiven Stoffen zusammengesetzt ist. Macht man die Annahme, daß primär eine Verbindung von Kohlensäure oder Formaldehyd mit den optisch-aktiven Substanzen dieses Substrates vorausgeht, so wird sich bei der vorhandenen Asymmetrie dieser Verbindung die Synthese zum Zucker in asymmetrischer Weise abspielen müssen, und aus dem so entstandenen Gesamtmolekül wird sich alsdann der fertige optisch-aktive Zucker abspalten.

Totale asymmetrische Synthese. Während die soeben beschriebene Art der asymmetrischen Synthese verstehen läßt, wie unter Zuhilfenahme einer kleinen Menge einer optisch-aktiven Substanz beliebig große Mengen anderer aktiver Stoffe aufgebaut werden können, wie sich optische Aktivität „von Molekül zu Molekül fortpflanzt", handelt es sich bei dem Problem der totalen asymmetrischen Synthese um das Problem, wie aus inaktivem Material aktive Stoffe entstehen können, ohne daß in irgendwelcher Weise von anderen aktiven Stoffen Gebrauch gemacht wird. Es ist klar, von wie großer Bedeutung die Lösung dieser Aufgabe für die Frage ist, auf welche Weise überhaupt aktive Stoffe in die Welt gekommen sind.

Man konnte vermuten, daß bei Synthesen, die zur Bildung asymmetrischer Kohlenstoffatome führen, unter asymmetrischen Bedingungen die Antipoden in ungleicher Menge entstünden. Von diesem Gedankengang aus hat man Vorgänge, die durch Licht beschleunigt werden, in zirkularpolarisiertem Licht sich vollziehen lassen, beispielsweise die Reaktion:



und hat andere Reaktionen im magnetischen und elektrostatischen Feld durchgeführt,

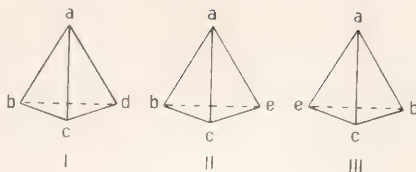
doch bisher ohne positive Resultate zu erzielen.

Umlagerung optischer Antipoden, Autoracemisation. Da optische Antipoden bei beliebigen Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit entstehen und bei Umsetzungen mit gleicher Geschwindigkeit reagieren, folgt ohne weiteres, daß dann, wenn eine optisch-aktive Substanz sich in ihr Spiegelbild umzuwandeln vermag, die entgegengesetzte Reaktion sich mit derselben Geschwindigkeit abspielen muß: d $\lessgtr$ l.

Es muß also schließlich ein Gleichgewichtszustand eintreten, wenn die Mischung inaktiv geworden ist. Die Umstände, unter welchen eine solche „Autoracemisation eintritt, sind in außerordentlichem Maße abhängig von der Natur der Gruppen, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verknüpft sind. Man kennt Verbindungen, welche langsam bei gewöhnlicher Temperatur inaktiv werden; dazu gehören insbesondere einige α-Halogenkarbonsäuren und ihre Ester. d-α-Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und ihre Ester, d-α-Brompropionsäureester $CH_3.CH.Br.CO_2R$, d-Brombernsteinsäureester $CO_2R—CH_2—CHBr.CO_2R$ werden, wie Walden beobachtet hat, innerhalb einiger Jahre bei Zimmertemperatur inaktiv. Temperaturerhöhung beschleunigt wie alle anderen Reaktionen so auch die Autoracemisation und so läßt sich sehr häufig durch Erhitzen Racemisierung bei Substanzen bewirken, die bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar beliebig lange haltbar sind. So wird aktive Milchsäure, Mandelsäure, aktives Pinen und Limonen bei höherer Temperatur inaktiv. Alkalische und saure Agenzien beschleunigen oft diese Umlagerung; optisch-aktiver Amylalkohol wird durch Erhitzen mit Natron, Leucin mit Barytwasser, Asparaginsäure mit Salzsäure inaktiviert. Allgemeine Gesetze, in welcher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Natur der Radikale beeinflußt wird, sind zurzeit nicht bekannt.

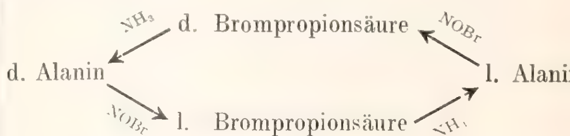
Racemisierungserscheinungen sind auch sehr häufig beobachtet worden, wenn mit einem optisch-aktiven Stoff Substitutionsreaktionen vorgenommen werden. So gibt l-Aepfelsäure mit HBr unter Umständen inaktive Brombernsteinsäure: $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H \rightarrow CO_2H.CH_2.CHBr.CO_2H$, aktive Mandelsäure inaktive Phenylbromessigsäure u. a. m.

Waldensche Umkehrung. Von vornherein ließ sich erwarten, daß bei solchen Substitutionsreaktionen an der Konfiguration des Moleküls keine Aenderung eintritt, daß also aus einer Verbindung I durch Ersatz des Radikales d durch ein anderes e die Verbindung II entsteht.

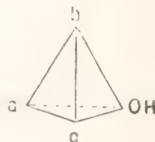


Eine solche Vermutung wäre gerechtfertigt aus der Beobachtung, daß im allgemeinen bei chemischen Umsetzungen organischer Verbindungen so wenig Valenzen wie möglich gelöst und neu gebunden werden. Ein wichtiges Prinzip der Konstitutionsbestimmung gründet sich auf diesen Erfahrungssatz (vgl. den Artikel „Konstitution"). Wenn nun bei derartigen Substitutionen zuweilen teilweise oder vollständige Racemisation erfolgt, so ließe sich das damit begründen, daß das inaktive Gemenge den endgültigen Gleichgewichtszustand repräsentiert, dem schließlich jedes System zustrebt.

Viel auffallender ist die zuerst von Walden und später von anderen Forschern gemachte Beobachtung, daß in sehr vielen Fällen die entgegengesetzte Konfiguration III in überwiegender Menge gebildet wird. Dabei hängt es meist von der Natur des angewandten Reagens ab, welche Konfiguration vorwiegend entsteht. So erhält man beispielsweise aus d-Chlorbernsteinsäure mit Silberoxyd d-Aepfelsäure, mit Kalilauge dagegen l-Aepfelsäure. Durch geeignete Kombination der Methode läßt sich dann eine Substanz in den optischen Antipoden umwandeln, wie es folgendes Schema veranschaulicht:



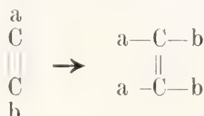
Versuche zur Erklärung der Waldenschen Umkehrung sind von E. Fischer und von A. Werner gemacht worden. Nimmt man an, daß eine Substitutionsreaktion sich in der Weise abspielt, daß das Reagens mit dem reagierenden Molekül zuerst zu einer Additionsverbindung zusammentritt, so wird z.B. bei Substitution von OH durch Cl an ein Molekül



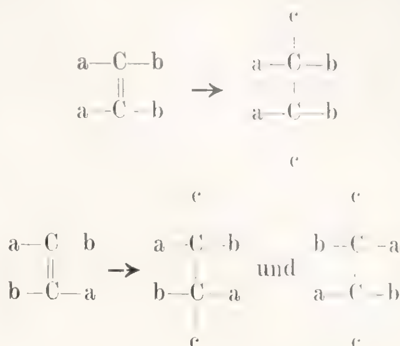
die Salzsäure entweder auf der Seite der Fläche abc oder der Flächen abOH, acOH, bcOH angelagert werden können. Die nach-

folgende Verdrängung von OH durch Cl wird in erstem Fall und nur in diesem eine Aenderung der Konfiguration zur Folge haben. Es ist ersichtlich, von wie großer Bedeutung die Waldensche Umkehrung zur Erkenntnis des Mechanismus des Substitutionsprozesses ist.

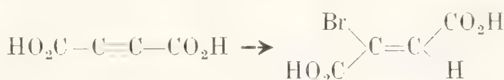
4b) Dynamik der Cis-Trans-Isomerie. Additionsreaktionen. Wie J. Wislicenus zuerst ausgeführt hat, läßt das Modell geometrisch isomerer Verbindungen erwarten, daß bei Additionsreaktionen an dreifache und Doppelbindungen ganz bestimmte Konfigurationen entstehen. Dabei muß die Voraussetzung gemacht werden, daß solche Additionen in der Weise verlaufen, daß eine der C = C-Bindungen aufgehoben wird und die Addenden den gleichen Ort einnehmen, welchen die Valenzen der gelösten Bindung inne hatten. Bei Addition an die dreifache Bindung sollte stets eine Cis-Verbindung erhalten werden:



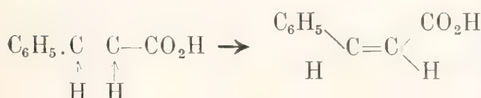
Beim Uebergang der doppelten in die einfache Bindung sollte aus einer Cis-Verbindung die intramolekular kompensierte, aus einer Trans-Verbindung die Racemform entstehen:



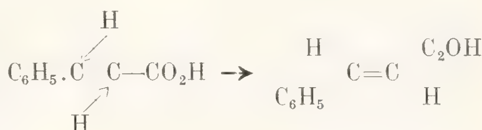
Diese Schlüsse haben sich, so wenig man ihre anregende Wirkung auf die Forschung unterschätzen darf, im allgemeinen nicht bestätigt und Konfigurationsbestimmungen, welche man auf solche Additionsreaktionen gründet, sind durchaus unsicher. Sehr häufig treten die beiden Isomeren nebeneinander auf, oft auch erhält man gerade vorwiegend diejenige isomere Form, die man nicht erwarten sollte, und zuweilen hängt das Resultat in hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab. So entsteht aus Acetylenkarbonsäure durch Addition von Bromwasserstoffsäure nicht Brommaleinsäure, sondern Bromfumarsäure.



Aus Acetylendikarbonsäure und Brom erhält man 70% Dibromfumarsäure und 30% Dibrommaleinsäure, aus Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C \equiv C - CO_2H$ durch Reduktion mit Palladium und Wasserstoff Allozimtsäure (Cis-Form), mit Zink- und Essigsäure dagegen Trans-Zimtsäure. Maleinsäure wid der Theorie gemäß mit Kaliumpermanganat zu Mesoweinsäure, Fumarsäure zu Traubensäure oxydiert. Durch Addition von Brom entsteht dagegen aus Maleinsäure vorwiegend die Meso-Dibrombernsteinsäure, aus Fumarsäure die racemische Isodibrombernsteinsäure. Es kann also die Voraussetzung der von Wislicenus aufgestellten Theorie nicht richtig sein. Man muß unterscheiden zwischen einer Anlagerung in Cis-Stellung



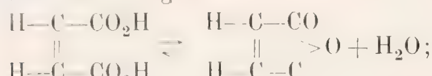
und einer Anlagerung in Trans-Stellung



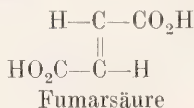
E. Fischer hat auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen solchen Additionsreaktionen und dem Substitutionsprozeß am asymmetrischen Kohlenstoffatom besteht. Bei beiden Vorgängen zeigt sich eine weitgehende Unabhängigkeit der gebildeten Konfiguration vom Ausgangsmaterial.

Beziehung zu ringförmigen Verbindungen. Die beiden Isomeren Malein- und Fumarsäure unterscheiden sich in charakteristischer Weise dadurch, daß nur die erstere imstande ist, unmittelbar, d. h. ohne vorhergehende Umlagerung ein — ringförmig konstituiertes — Anhydrid zu bilden. Bei der Hydrolyse liefert dies Anhydrid wieder Maleinsäure zurück. Von der Annahme ausgehend, daß Ringschluß durch räumliche Nähe der reagierenden Gruppen bedingt wird, betrachtet man deshalb die

Maleinsäure als Cis-, die Fumarsäure als Trans-Verbindung.

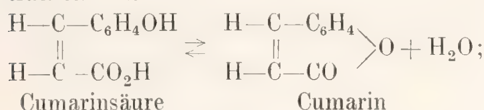


Maleinsäure

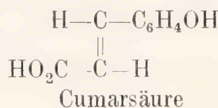


Fumarsäure

Man kennt keine Tatsachen, welche mit dieser Voraussetzung in Widerspruch stehen und so eignen sich die Beziehungen, welche zwischen ringförmig konstituierten Verbindungen und Cis-Trans-Isomeren bestehen, in trefflicher Weise zur Bestimmung der Konfiguration. Als weiteres Beispiel sei die Cumarinsäure und Cumarsäure erwähnt, von denen die erstere leicht unter Wasserabspaltung ein Lacton (das Cumarin) gibt und aus diesem durch Alkali wieder entsteht und deshalb als Cis-Verbindung zu betrachten ist.



Cumarinsäure Cumarin



Cumarsäure

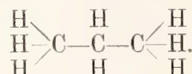
Umlagerung von cis-trans-isomeren Verbindungen. Geometrisch-isomere Verbindungen können ziemlich leicht wechselseitig ineinander verwandelt werden. Da solche Isomere verschiedenen Energieinhalt besitzen, läßt sich über die Lage des Gleichgewichts nichts voraussagen; die spezifische Natur der an die Doppelbindung geknüpften Gruppen ist entscheidend für die relative Stabilität der Isomeren.

Solche Umlagerungen erfolgen in seltenen Fällen bei längerem Aufbewahren spontan, werden durch Wärme stark beschleunigt und sehr häufig durch Lichtenergie, insbesondere auch durch ultraviolettes Licht veranlaßt. Auf diese Weise verwandeln sich insbesondere ungesättigte Säuren in ihre labilen Isomeren, z. B. Zimtsäure in Allozimtsäure. Sehr wirksam zur Auslösung von Umlagerungen geometrischer Isomeren sind Mineralsäuren und Halogene, letztere besonders bei Mitwirkung von Licht. Spuren von Halogen verwandeln z. B. Maleinsäureester in Fumarsäureester. Für die hochmolekularen Glieder der Fettsäuren ist in der salpetrigen Säure ein spezifischer Katalysator gefunden worden; Oelsäure wird durch dies Agens in die isomere Elaidinsäure umgewandelt.

Ueber die Vorstellungen, welche man sich von dem Mechanismus der Umlagerung geometrisch isomerer Verbindungen gemacht hat, vergleiche man das am Schlusse des Artikels zitierte Lehrbuch von A. Werner.

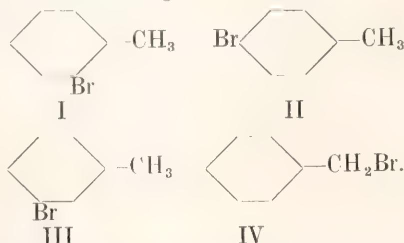
4c) Dynamik der Strukturisomerie. Die eminente Mannigfaltigkeit struktureller Anordnung von Kohlenstoffverbindungen erschwert in besonderem Maße das Herausarbeiten allgemeiner Gesetzmäßigkeiten, soweit überhaupt solche aufgefunden worden sind.

Bildung von Isomeren aus einer Stammsubstanz. Wie im Abschnitt über die Dynamik der Spiegelbildisomerie ausgeführt wurde, werden 2 gleiche Atome im Molekül mit verschiedener Geschwindigkeit substituiert, wenn sie sich auch nur in geringfügiger Weise durch ihre räumliche Lage unterscheiden; umso einschneidendere Unterschiede sind dann zu erwarten, wenn die zu substituierenden Atome strukturell verschieden angeordnet sind, wie etwa die endständigen und mittelständigen H-Atome des Propans



Es existiert bisher keine Theorie, welche das Verhalten solcher Verbindungen bei Substitutionsreaktionen abzuleiten gestattete.

Auf empirischem Wege sind einige Regelmäßigkeiten gefunden worden. Bei Einwirkung von Brom auf n-Hexan entsteht vorwiegend 2-Brom, daneben 3-Brom und in untergeordneter 1-Brom Hexan. Die Substitutionsgeschwindigkeit tertiärer Wasserstoffatome scheint meist am größten, die der primären am kleinsten zu sein. Die Schwierigkeit, rein empirisch zu Gesetzmäßigkeiten zu kömmen, wird dadurch besonders groß, daß die Reaktionsbedingungen von außerordentlichem Einfluß auf den Verlauf konkurrierender Reaktionen sind. Um dies zu illustrieren, mag das Verhalten des Toluols bei der Bromierung herangezogen werden. 4 isomere Substitutionsprodukte sind dabei möglich: 3 Kernsubstitutionsprodukte und eine in der Seitenkette substituierte Verbindung.

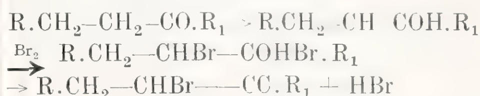


Bei Anwesenheit gewisser Katalysatoren ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $MoCl_5$, J) entsteht fast aus

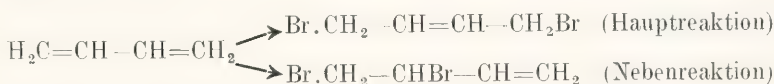
schließlich I und II, mit PBr_5 als Katalysator vorwiegend 4. Bromiert man ohne Katalysator, so übt das Licht, die Temperatur und das Lösungsmittel einen außerordentlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. Im Sonnenlicht entsteht vorwiegend IV, ebenso in der Siedehitze, im Dunkeln und in der Kälte herrscht Kernsubstitution vor. In Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verläuft die Seitenkettensubstitution schneller als die Kernsubstitution, in Nitrobenzollösung umgekehrt die Kernbromierung. Es ist ersichtlich, daß ohne grundlegende Kenntnisse über den Mechanismus des Substitutionsprozesses, über den Einfluß der Temperatur und über die Rolle der Lösungsmittel bei chemischen Reaktionen kaum jemals ein klarer Einblick in solch verwickelte Verhältnisse wird gewonnen werden können.

Nicht immer ist freilich der Einfluß der Reaktionsbedingungen so bedeutend und so ist es doch in vielen Fällen möglich, zusammenfassende Regelmäßigkeiten zu finden. Insbesondere ist das bei Substitutionsreaktionen der Benzolderivate geglückt. Vgl. darüber die Artikel „Aromatische Verbindungen" und „Benzolderivate". Die Tendenz geht dahin, daß Vorwiegen der einen oder anderen Substitutionsreaktion auf verschiedenen Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

Dies mag durch ein Beispiel aus einem anderen Gebiete erläutert werden. Bei Einwirkung von Brom auf Ketone $R.CH_2—CH_2—CO.R_1$ oder auf Säurebromide $R.CH_2—CH_2—CO.Br$ werden vorwiegend oder ausschließlich die in α-Stellung befindlichen Wasserstoffatome substituiert. Man führt dies darauf zurück, daß die Substitution in α-Stellung durch folgenden Reaktionsmechanismus zustande kommt:


$R.CH_2—CH_2—CO.R_1 \rightarrow R.CH_2—CH{=}COH.R_1 \xrightarrow{Br_2} R.CH_2—CHBr—COHBr.R_1$
$\rightarrow R.CH_2—CHBr—CO.R_1 + HBr$

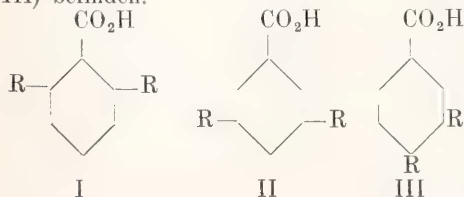
Sehr wichtige Untersuchungen betreffen die Additionsreaktionen an konjugierte Kohlenstoffdoppelbindung. Darunter versteht man das System $C = C — C = C$. Man sollte erwarten, daß die Addition von 2 einwertigen Elementaratomen oder 2 einwertigen Gruppen x zum System $\underset{x}{C}—\underset{x}{C}—C=C$ führen sollte, doch hat sich gezeigt, daß sehr häufig die Addition an den Enden des Systems stattfindet, indem zwischen dem zweiten und dritten C-Atom eine neue Doppelbindung auftritt. So entsteht durch Addition von Brom an Butadien vorwiegend 1,4-Dibrombutan und daneben in untergeordneter Menge 1,2-Dibrombutan


$H_2C=CH—CH=CH_2 \rightarrow Br.CH_2—CH=CH—CH_2Br$ (Hauptreaktion)
$H_2C=CH—CH=CH_2 \rightarrow Br.CH_2—CHBr—CH=CH_2$ (Nebenreaktion)

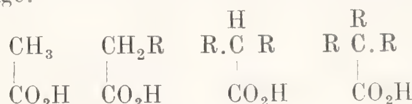
Dies eigenartige Verhalten konjugierter Doppelbindungen hat zu der geistreichen und anregenden Theorie der Partialvalenzen (Thiele) geführt. Vgl. darüber die Artikel „Valenz" und „Aromatische Verbindungen".

Verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit von Strukturisomeren bei Umsetzungen. Von Interesse sind hier insbesondere einige Zusammenfassungen, welche auf Grund räumlicher Vorstellungen über den Molekularbau gewonnen wurden.

Sterische Hinderung. Aromatische Karbonsäuren, welche in o-Stellung substituiert sind (I), werden mit Alkohol und Salzsäure sehr viel langsamer in Ester übergeführt als die Isomeren, bei welchen sich die Substituenten in m- oder p-Stellung (II und III) befinden.



v. Meyer führte diese Erscheinung darauf zurück, daß die Radikale R mehr Platz beanspruchen als Wasserstoff und durch die Raumerfüllung den Eintritt der Alkylgruppen erschweren. Eingehende Studien haben gezeigt, daß ganz allgemein auch in der Fettreihe die Esterifizierung fortschreitend verlangsamt wird in folgender Reihenfolge:



Um vergleichbare Bedingungen zu erzielen, ist es nötig, die Esterifizierung bei Gegenwart einer starken Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) als Katalysator vorzunehmen, da sonst die von der Affinitätskonstante der zu esterifizierenden Säure abhängige Autokatalyse die Resultate verschleiert.

Weitere Untersuchungen haben dann gelehrt, daß sterische Hinderung oder richtiger: sterische Verlangsamung eine recht allgemeine Erscheinung ist und sich z. B. bei der Verseifung von Estern, Säurechloriden,

Amiden, Nitrilen, bei der Bildung von Oximen, Hydrazonen usw. bemerkbar macht. Unter im übrigen gleichen Verhältnissen wird demnach von verschiedenen Isomeren dasjenige am langsamsten sich umsetzen, dessen reagierende Gruppe am meisten von raumerfüllenden Radikalen umgeben ist.

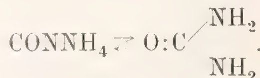
Ringschließungen. A. Baeyer hat die van't Hoff-Le Belsche Hypothese von der tetraedrischen Anordnung der Methanderivate dahin erweitert (1885), daß die 4 Valenzen des Kohlenstoffes nach den Ecken des Tetraeders, also in einem Winkel von 109° 28′ zur Wirkung kommen, daß diese Richtung aber eine Ablenkung erfahren kann, welche eine mit der Größe der letzteren zunehmende Spannung zur Folge hat. Diese Spannung muß dann in dem aus 5 Methylengruppen bestehenden Ringsystem am kleinsten sein, da der Winkel des regulären Fünfeckes 108° beträgt, und anwachsen im Vierring (Winkel 90°) und Dreiring (Winkel 60°), sie muß im Sechsring (Winkel 120°) ein wenig größer sein als im Fünfring und bei höhergliederigen Ringsystemen wiederum zunehmen. Damit stimmt auch die Tatsache überein, daß bei synthetischen Vorgängen 5- und 6-Ringe leichter gebildet werden und schwerer zerfallen als Ringe mit einer kleineren oder größeren Anzahl von Gliedern.

Die Spannungstheorie hat mit Erfolg auch auf heterozyklische Ringsysteme ausgedehnt werden können. Aus Dikarbonsäuren und Oxysäuren entstehen innere — ringförmige — Anhydride oder Laktone am leichtesten, wenn damit die Bildung eines 5- oder 6-gliederigen Ringsystems verknüpft ist und diese setzen der hydrolytischen Spaltung am meisten Widerstand entgegen.

Umlagerung von Strukturisomeren. Die überwiegende Anzahl der strukturisomeren organischen Verbindungen kann unbeschränkte Zeit nebeneinander existieren, ohne sich zu verändern und ohne daß auch bei Anwendung der verschiedenartigsten Reaktionsbedingungen eine Umlagerung erfolgt. Doch ist ein solch reaktionsträges Verhalten keineswegs allgemein; in dem großen Gebiet der organischen Chemie sind Umlagerungen von Isomeren häufig beobachtet und eingehend studiert worden.

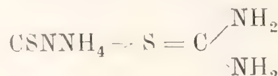
Prinzipiell ist zu erwarten, daß das Endresultat der intramolekularen Umlagerung, soweit es sich um Lösung oder Dampf handelt, ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem die möglichen Isomeren in bestimmten Mengenverhältnissen vorliegen (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht"). Im Gleichgewicht kann aber das eine der Isomeren in so minimaler Menge vorhanden sein, daß es sich dem Nachweis entzieht. Deshalb kann man praktisch unterscheiden zwischen vollständigen, nicht umkehrbaren und reversiblen Umlagerungen.

Diese Verhältnisse lassen sich recht gut an der historisch wichtigen und ältesten Umlagerung klar machen, der von Wöhler (1828) entdeckten Umlagerung des cyansauren Ammonium in Harnstoff.



$$CONNH_4 \rightarrow O{:}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

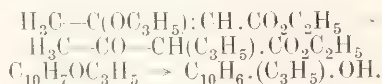
Cyansaures Ammonium verwandelt sich in wässeriger Lösung, bei Zimmertemperatur mäßig schnell, bei höherer Temperatur viel rascher in den isomeren Harnstoff und zwar nahezu quantitativ, so daß bis vor kurzem diese Umlagerung als nicht umkehrbar betrachtet wurde, bis sich herausstellte, daß auch umgekehrt Harnstoff zu einem kleinen Betrag in cyansaures Ammon umgelagert werden kann. Der ganz analoge Vorgang der Bildung des Thioharnstoffes aus Rhodanammonium



$$CSNNH_4 \rightarrow S = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

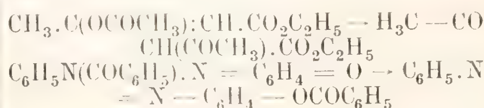
dagegen ist, da das Gleichgewicht hier viel mehr auf der Seite des Rhodanammon liegt, ohne weiteres als umkehrbar erkannt worden.

Nicht umkehrbare Umlagerungen. Einige Beispiele seien angeführt: Isonitrile lagern sich beim Erhitzen in die stabilen Nitrile, Ester der Rhodanwasserstoffsäure in Senföle um: $C = N — R \rightarrow R — C \equiv N$; $N \equiv C — SR \rightarrow R — N = C = S$. Wanderungen von Alkylgruppen vom Sauerstoff an Kohlenstoff sind mehrfach beobachtet worden: Aethoxystyrol isomerisiert sich bei hoher Temperatur zu Phenylpropylketon: $C_6H_5 . C(OC_2H_5) = CH_2 \rightarrow C_6H_5 . CO . CH_2 . C_2H_5$ O-Allylacetessigester wird bei Destillation über Chlorammonium in C-Allylacetessigester, Naphtholallyläther beim Erhitzen in 1-Allyl 2-Naphthol verwandelt:



$$H_3C—C(OC_3H_5){:}CH . CO_2C_2H_5 \rightarrow H_3C—CO—CH(C_3H_5) . CO_2C_2H_5$$
$$C_{10}H_7OC_3H_5 \rightarrow C_{10}H_6 . (C_3H_5) . OH.$$

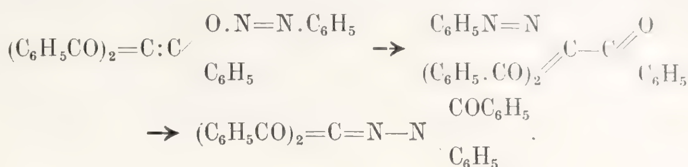
Auch Säurereste werden häufig an andere Stellen des Moleküls verschoben: O-Acetylacetessigester lagert sich bei Berührung mit alkalischen Agenzien in C-Acetylacetessigester um; Chinonbenzoylphenylhydrazon in Benzoyl-Oxy-azobenzol:



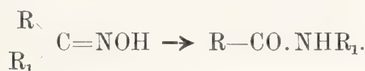
$$CH_3 . C(OCOCH_3){:}CH . CO_2C_2H_5 \rightarrow H_3C—CO—CH(COCH_3) . CO_2C_2H_5$$
$$C_6H_5N(COC_6H_5) . N = C_6H_4 = O \rightarrow C_6H_5 . N = N — C_6H_4 — OCOC_6H_5$$

Benzol O-Azotribenzoylmethan erleidet bei höherer Temperatur eine Isomerisation zu

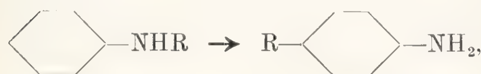
Benzol C-Azotribenzoylmethan, das sich dann weiter unter Wanderung der Benzoylgruppe zum N-Benzoylphenylhydrazon des Dibenzoylmethans umlagert.



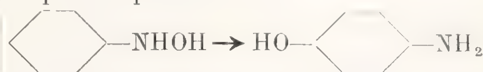
Von großer Wichtigkeit ist die Beckmannsche Umlagerung der Oxime:



Ueberaus häufig kommen Umlagerungen vor, bei welchen ein Rest von einer Seitenkette in den Benzolkern wandert. Hierher gehört die Hofmannsche Umlagerung der Alkylaniline in kernsubstituierte Amine,



ferner die Umlagerung: Phenylhydroxylamin → p-Aminophenol



Phenylsulfaminsäure → o- und p-Anilinsulfosäure: $C_6H_5.NH.SO_3H \rightarrow HO_3S.C_6H_4NH_2$; Nitrosamine → p-Nitrosoverbindung: $C_6H_5NR.NO \rightarrow ON - C_6H_4.NHR$, N-Chloracetanilid → C-Chloracetanilid $C_6H_5NCl.COCH_3 \rightarrow ClC_6H_4NHCOCH_3$, Diazoaminobenzol → Aminoazobenzol $C_6H_5.N = N - NHC_6H_5 \rightarrow H_2N.C_6H_4.N = N.C_6H_5$. Etwas komplizierter ist die Benzidinumlagerung, die vom Hydrazobenzol zum Benzidin führt:



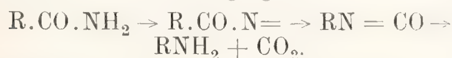
u. a. m. All diese letztgenannten Umlagerungen gehen unter dem Einfluß von Säuren vonstatten.

Recht zahlreich sind auch Umlagerungen die mit Addition oder Abspaltung von Wasser verbunden sind. Hierher gehört z. B. die Umlagerung der Pinakone in Pinakoline:

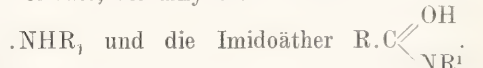


und die durch schmelzendes Kali verursachte Benzilsäureumlagerung: $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2COH.CO.OH$.

Auch die Hofmannsche Umlagerung der Säureamide mit Natriumhypobromit sei in diesem Zusammenhange genannt.

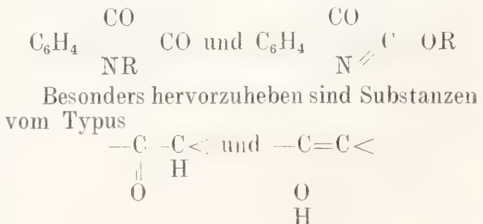


Umkehrbare Umlagerungen von Strukturisomeren, dynamische Isomerie, Gleichgewichtsisomerie. Hierher gehören die interessanten und viel studierten Erscheinungen der Tautomerie und Desmotropie. Den Anstoß zur Entwickelung dieses Gebietes gab die Beobachtung, daß zuweilen Isomerien, deren Existenz von der Strukturtheorie gefordert wird, sich nicht realisieren ließen und zwar trat diese Erscheinung bei solchen Verbindungen auf, die leicht substituierbaren Wasserstoff enthielten, während bei den Alkyl- oder Acylderivaten die erwarteten Isomeren hergestellt werden konnten. So kennt man 2 isomere Verbindungen $C = NCH_3$ und $H_3CC \equiv N$, Isonitrile und Nitrile, nicht aber die 2 zugrundeliegenden Wasserstoffverbindungen $C = NH$ und $HC \equiv N$, sondern statt dessen nur eine Substanz, die Blausäure. Ebenso kennt man nur eine salpetrige Säure, wohl aber die beiden Verbindungen $O = NOR$ und



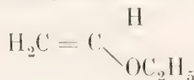
Salpetrigsäureester und Nitroverbindungen, ferner nur eine Rhodanwasserstoffsäure, aber 2 Alkylderivate, die Rhodanäther $N{=}C{-}SR$ und das Senföl $R{-}N{=}C{=}S$.

Von den Säureamiden, die nur in einer Form bekannt sind, existieren zweierlei Derivate, die alkylierten Säureamide $R.CO.NHR_1$ und die Imidoäther $R.C(OH)(=NR^1)$. Dazu gehört auch das Isatin mit seinen 2 Substitutionsreihen:

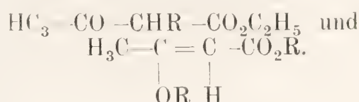


Besonders hervorzuheben sind Substanzen vom Typus

die man als **Ketone** und **Enolformen** unterscheidet. Die Wasserstoffverbindungen existieren sehr oft nur in einer Form, während bei den Derivaten die Isomerie realisierbar ist. Beispiel ist der Acetaldehyd $H_3C-C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}$ mit seinen 2 Aethylderivaten



und $C_2H_5-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}$. Bis vor kurzem kannte man auch nur einen Acetessigester, aber 2 Reihen von Derivaten:



Vom Nitrosophenol leiten sich 2 isomere Substitutionsprodukte ab, von der Konstitution:

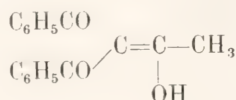


Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die besprochene Erscheinung insbesondere bei Wasserstoffverbindung auftritt, welche dem Typus $X = YH$ bezw. $HX = Y$ und dem Typus $X = Y - ZH$ bezw. $H - X - Y = Z$ entsprechen. Es war also die Frage zu lösen nach der Konstitution der den beiden Derivaten zugrunde liegenden Wasserstoffverbindungen. Diese zeigten eine chemische Doppelnatur und gaben bei Substitutionsreaktionen entweder die beiden Derivate nebeneinander in Mengenverhältnissen, welche je nach den Reaktionsbedingungen variierten, oder sie gaben mit einem bestimmten Reagens Derivate der einen, mit einem anderen Reagens Derivate der zweiten Form.

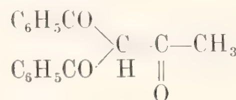
Es wurde die Hypothese aufgestellt, daß solchen Wasserstoffverbindungen eine bestimmte Konstitution überhaupt nicht zukäme, sondern daß dieselben sich in einem dauernden Schwingungszustand befinden, und also in dem einen Augenblick der einen, im nächsten der zweiten Strukturformel entsprächen, und **Laar** prägte dafür den Ausdruck **Tautomerie** (1895). Der Begriff, den man mit diesem Wort verband, hat sich dann später geändert; man versteht heute unter **Tautomerie**, ohne der theoretischen Deutung **Laars** beizupflichten, ganz allgemein die Erscheinung, daß eine zu erwartende Isomerie bei den Wasserstoffverbindungen fehlt, bei den Derivaten aber realisierbar ist.

Tieferen Einblick in diese Verhältnisse erhielt man, als es infolge der Verfeinerung der Experimentierkunst gelang (1896), zuerst in einigen Fällen (**Claisen**, **W. Wislicenus**, **Hollemann**, **Hantzsch** und **Schultze**), dann immer zahlreicher die vermißten isomeren Wasserstoffverbindungen zu isolieren. Es zeigte sich, daß **Strukturisomere** vorlagen, welche die besondere Eigentümlichkeit zeigten, sich mit ungewohnter Leichtigkeit ineinander zu verwandeln. Man bezeichnet Isomere dieser Art als **desmotrope** Verbindungen, die Erscheinung als Desmotropie. Es dürfte zweckmäßig sein, der Anschaulichkeit halber einige Desmotrope kurz zu beschreiben:

Acetyldibenzoylmethan: die Enolform,

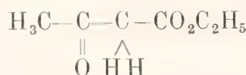


Schmelzpunkt 101 bis 102°, besitzt saure Eigenschaften, löst sich unter Salzbildung momentan in Alkali oder Alkalikarbonat, gibt mit Eisenchlorid eine charakteristische Färbung, und kuppelt mit Diazoverbindungen. Durch Kristallisation aus heißem Alkohol lagert sie sich in die Ketoform

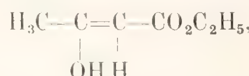


(Schmelzpunkt 107 bis 110°) um, welche neutral ist, sich mit Eisenchlorid nicht färbt und mit Diazoverbindungen nicht kuppelt. In Soda ist die Ketoform unlöslich, geht aber bei längerer Berührung vollständig in Lösung unter Bildung des Natriumsalzes der Enolform. Im Schmelzfluß stellt sich ein Gleichgewicht ein, das 87% Enol und 13% Keton enthält.

Acetessigester: Die Ketoform

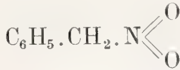


kristallisiert aus Alkohol, Aether oder Ligroinlösung, beim Abkühlen auf —78° aus, ist bei tiefer Temperatur lange Zeit haltbar und gibt in der Kälte mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Natrium oder Natriumäthylat lagert sie sich quantitativ um zum Natriumsalz der Enolform



aus dem diese bei —78° mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Sie ist ölig, reagiert momentan mit Eisenchlorid und lagert sich bald in die Ketoform um. Aus beiden Formen resultiert bei Zimmertemperatur eine Gleichgewichtsmischung, welche 7,4% Enol und 93,6% Ketoform enthält.

Phenylnitromethan: Die neutrale Form

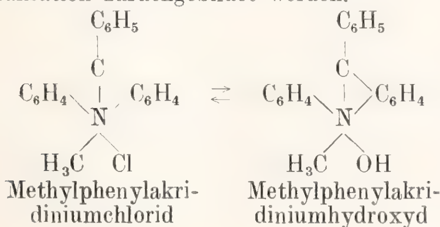


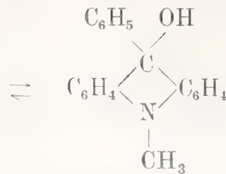
ist ein Oel, das sich langsam in Alkali unter Umlagerung auflöst. Aus dieser Lösung fällt mit Säuren das Isophenylnitromethan $C_6H_5CH = N\langle^{O}_{OH}$ eine kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 84° aus, die sauer reagiert, in wässeriger Lösung den elektrischen Strom leitet und sich mit Eisenchlorid rot färbt. Beim Aufbewahren wird sie rasch ölig und verwandelt sich völlig in das neutrale Isomere.

Neben der Aufgabe, bei tautomer reagierenden Verbindungen durch geeignete Versuchsbedingungen die zuweilen sehr labilen Isomeren gesondert herzustellen, gipfelt das Problem nunmehr darin, diese Isomeren durch chemische Reaktionen und physikalische Eigenschaften so scharf zu charakterisieren, daß es möglich ist, in Gemischen derselben das Vorhandensein der beiden Desmotropen zu erkennen und ihre Menge quantitativ zu bestimmen; und sodann allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche den Verlauf der Umlagerung und die Lage des Gleichgewichtes in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution und von den äußeren Bedingungen der Temperatur, des Lösungsmittels usw. festzulegen gestatten.

Zur chemischen Charakterisierung ist vor allem das Verhalten bei der Salzbildung von Wichtigkeit. Die Neutralverbindungen (Ketone, Nitroverbindungen) zeigen dabei die Erscheinung der „langsamen Neutralisation", deren Verlauf insbesondere durch Leitfähigkeitsmessungen gut verfolgt werden kann und die charakteristisch ist für alle Stoffe, bei welchen die Salzbildung mit Veränderung der Konstitution verknüpft ist. Man bezeichnet solche Substanzen als Pseudosäuren.

Pseudobasen, z. B. Methylphenylakridol und die Karbinole der Triphenylmethanfarbstoffe sind Substanzen, welche an sich neutral oder schwach basisch, sich unter dem Einfluß von Säuren unter Umlagerung in Salze stärker basischer Stoffe verwandeln und umgekehrt aus diesen Salzen mit Alkali unter der Erscheinung der langsamen Neutralisation zurückgebildet werden.





Methylphenylakridol

Man bezeichnet die Erscheinung, daß von 2 umwandelbaren Isomeren das eine ionisierbar, das andere nicht ionisierbar ist, auch als Ionisationsisomerie.

Eisenchlorid ist ein wichtiges Reagens zur Unterscheidung von Enol- und Ketoformen und zur Schätzung, unter Umständen auch zur quantitativen Bestimmung der Enole geeignet. Eine sehr bequeme und recht allgemein verwendbare Methode, um Enole neben Ketonen quantitativ zu bestimmen, beruht darauf, daß Enole als ungesättigte Verbindungen in alkoholischer Lösung praktisch momentan ein Molekül Brom addieren, während die isomeren Ketone unter diesen Umständen intakt bleiben (K. H. Meyer). Allgemein sind zur Charakterisierung Reagenzien zu verwenden, welche mit dem einen Isomeren möglichst momentan reagieren, ohne zugleich eine Umlagerung des zweiten Isomeren zu veranlassen.

Physikalische Methoden zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Desmotropen stehen in großer Anzahl zur Verfügung. Auf die Wichtigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung zur Erkennung von Säuren neben Pseudosäuren ist schon hingewiesen worden. Die Molekularrefraktion und die Molekulardispersion sind in hohem Maße konstitutive Eigenschaften, und zur Unterscheidung und Bestimmung labiler Isomere wohl geeignet. Die Bestimmung der Absorptionsspektren leistet hervorragende Dienste für die Untersuchung von Desmotropen. Die Erscheinung, daß aus farblosen Säuren oder Basen farbige Salze entstehen oder daß bei der Salzbildung eine Veränderung der Farbe, d. h. des Absorptionsspektrums auftritt, ist ungemein häufig und hat, insbesondere seit man die Untersuchungen auf den ultravioletten Teil des Spektrums ausgedehnt hat, große Erfolge und wichtige Hinweise für die Auffindung und Charakterisierung von labilen Isomeren gebracht. Die Annahme allerdings, daß jede durch Salzbildung hervorgerufene Aenderung des Spektrums auf strukturelle Umlagerung schließen lasse, ist zu weitgehend. Auch zur quantitativen Bestimmung der Isomeren nebeneinander sind spektralanalytische Untersuchungen mit Erfolg verwendet worden. Bei isomeren optisch-aktiven Stoffen kann das optische Drehungsvermögen derselben zur Untersuchung verwendet werden,

bei inaktiven Stoffen der verschieden große Einfluß, den die Isomeren auf das Drehungsvermögen eines optisch-aktiven Lösungsmittels ausüben. Auch die Bestimmung der Löslichkeit, der Dichte, der molekularen Oberflächenenergie, der Absorption elektrischer Schwingungen ist zur Bearbeitung des Desmotropieproblems herangezogen werden.

Die Resultate, die durch Anwendung dieser Methoden erhalten wurden, sind kurz zusammengefaßt folgende:

Substanzen, die in kristallisiertem Zustand vorliegen, sind einheitlich und besitzen eine ganz bestimmte Konstitution. Man hat bei kristallisierten Isomeren zwischen einer labilen und einer stabilen Form zu unterscheiden. Die labile Form lagert sich, zuweilen spontan, langsam, aber schließlich vollständig in die stabile um. Spuren von Lösungsmitteln beschleunigen diesen Vorgang. Gleichgewichte der kristallisierten Stoffe sind höchstens bei Isomeren zu erwarten, welche miteinander eine feste Lösung geben, konnten bisher aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Dagegen bildet sich im homogenen Schmelzfluß, in Lösung oder im Dampf, stets ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Isomeren aus. Dieser Gleichgewichtszustand wird von beiden Isomeren aus erreicht, indem dieselben sich nach der Gleichung der umkehrbaren monomolekularen Reaktion — vgl. den Artikel „Chemische Kinetik" — umlagern. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gleichgewichtslage erreicht wird, ist bei verschiedenen Stoffen von sehr verschiedener Größe, der Einfluß von substituierenden Gruppen auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist außerordentlich bedeutend. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in einzelnen Fällen abnorm groß. Katalytische Einflüsse machen sich insbesondere bei Keto-Enol-Desmotropen in hohem Maße bemerkbar; Spuren von alkalischen oder sauer reagierenden Substanzen erhöhen die Geschwindigkeit oft ganz ungeheuer, ohne natürlich das Gleichgewicht zu verschieben. Sehr bedeutend und vorläufig noch nicht ganz leicht zu übersehen ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in den betreffenden Solvens abhängig ist, so zwar, daß die Geschwindigkeitskonstante der Löslichkeit umgekehrt proportional ist.

Der Gleichgewichtszustand ist ein dynamischer, er ist erreicht, wenn sich in der Zeiteinheit gleiche Mengen der Isomeren A in B umwandeln, wie von B in A.

Die Konzentration (C) der beiden Isomeren in Gleichgewicht ist festgelegt durch das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeitskonstanten (k).

$$K = \frac{C_A}{C_B} = \frac{k_B}{k_A}.$$

Von äußeren Bedingungen, welche die Lage des Gleichgewichts ändern, ist die Wirkung der Temperatur zu erwähnen; sie ist, soweit bisher untersucht, meist nicht sehr bedeutend, was damit zusammenhängt, daß die Umlagerung der Isomeren wohl selten von starker Wärmetönung begleitet ist. Viel bedeutender ist die Wirkung des Lösungsmittels. Frühere Versuche, die darauf abzielten, den Einfluß des Solvens auf irgendeine physikalische Konstante, z. B. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zurückzuführen, haben sich nicht bewährt. Dimroth hat nachgewiesen, daß sich die Wirkung des Lösungsmittels zahlenmäßig aus der Löslichkeit der betreffenden Isomeren ableiten läßt. Es gilt folgende Beziehung:

$$\frac{\text{Konzentration}_A}{\text{Konzentration}_B} = \frac{\text{Löslichkeit}_A}{\text{Löslichkeit}_B} \cdot G$$

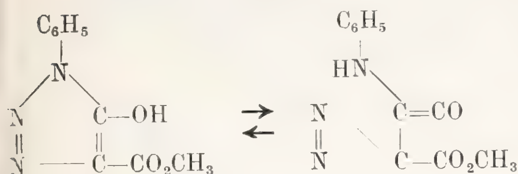
wobei G eine Konstante bedeutet, die vom Lösungsmittel unabhängig und nur von der Natur der Isomeren abhängig ist.

Zur exakten Beschreibung einer desmotropen Substanz gehört die Kenntnis, in welcher Zeit das Gleichgewicht erreicht wird und in welchen Mengenverhältnissen sich dann die Isomeren befinden. Die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche im Gebiete der Tautomerie und Desmotropie zutage tritt, beruht im wesentlichen darauf, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten alle möglichen Werte annehmen können.

Lagert sich A sehr viel schneller in B um, als B in A, so wird im Gleichgewicht der Stoff A fast völlig zurücktreten, eventuell bis zu dem Grad, daß er mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht mehr nachzuweisen ist. Für diesen Fall der vollständigen Umlagerung gebraucht man den Ausdruck Pseudomerie. Sind die Unterschiede der Geschwindigkeiten weniger groß, so sind beide Isomere in nicht so verschiedenen Mengen im Gleichgewicht zugegen; man spricht dann von Allelotropie.

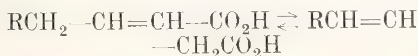
Die absolute Größe der Umlagerungsgeschwindigkeit ist maßgebend für die Turbulenz, welche im Gleichgewicht herrscht. Es wäre irrig, sich den Umsatz in Gleichgewicht stets absonderlich stürmisch vorzustellen. Dimroth hat zuerst eine solche Turbulenz gemessen und zwar beim Gleich-

gewicht: Phenyloxytriazolkarbonsäureester ⇄ Diazomalonesteranilid.



Die Wanderung des Wasserstoffatoms ist in diesem Falle von Ringöffnung und Ringschließung begleitet. Hier erleidet in alkoholischer Lösung bei 25⁰ pro Min. stets der 190. Teil aller Moleküle des Phenyloxytriazolesters und der 28500. Teil der Diazoestermoleküle Umlagerung in die entgegengesetzte Form. Die Oszillationsperiode, d. h. die Zeit, welche im Durchschnitt vergeht, bis 1 Molekül die Umformung Oxytriazol → Diazoester → Oxytriazol erlitten hat, berechnet sich daraus zu 20 Tagen. Den Vorgang selbst muß man sich so vorstellen, daß das labile Wasserstoffatom ständig periodische Schwingungen von wechselnder Amplitude an dem Atom vollzieht, an welches es gebunden ist. Zuweilen überschreitet es die mittlere Amplitude so weit, daß es in die Anziehungssphäre des zweiten Atomes gerät und dieser Vorgang bedeutet dann jedesmal eine Isomerisation des Moleküls. Beim flüssigen Acetessigester hat K. H. Meyer bei möglichstem Ausschluß von Katalysatoren eine Oszillationsperiode von 17 Tagen, Knorr sogar eine solche von ½ Jahr gefunden. Besitzen beide Isomeren annähernd gleiche und sehr große Umlagerungsgeschwindigkeit, so oszilliert das Wasserstoffatom schnell zwischen zwei Stellen des Moleküls hin und her. Vielleicht liegen in der Blausäure oder schwefligen Säure Stoffe vor, die sich in dieser Weise verhalten.

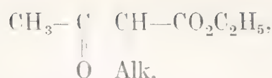
Bei abnorm langsamen Umlagerungsgeschwindigkeiten kommt man dann in das Gebiet der gewöhnlichen Isomerie, wie sie beispielsweise bei α-β- und β-γ-ungesättigten Säuren vorliegt,



$$RCH_2—CH=CH—CO_2H \rightleftarrows RCH=CH—CH_2CO_2H$$

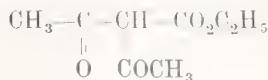
die man nur mit Hilfe kräftig wirkender Agenzien, z. B. längeres Kochen mit Natronlauge wechselseitig umzulagern vermocht hat.

Es erübrigt noch, den **Reaktionsmechanismus** zu besprechen, der obwaltet, wenn aus tautomeren Verbindungen Derivate verschiedener Konstitution entstehen. Die vorliegenden Verhältnisse mögen an einem Beispiele klargelegt werden: Natriumacetessigester gibt mit Jodalkylen ausschließlich C-Alkylacetessigester



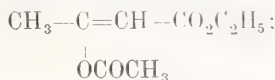
$CH_3—C—CH—CO_2C_2H_5$, O Alk.

mit Acetylchlorid vorwiegend C-Acetylderivat



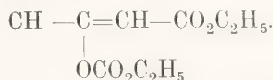
$CH_3—C—CH—CO_2C_2H_5$, O COCH$_3$

neben wenig O-Acetylderivat



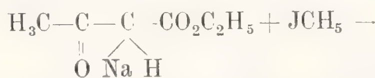
$CH_3—C=CH—CO_2C_2H_5$; OCOCH$_3$

mit Chlorkohlensäureester dagegen vorwiegend den Abkömmlung des Oxycrotonsäureesters

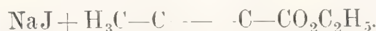


$CH—C=CH—CO_2C_2H_5$. OCO$_2$C$_2$H$_5$

Solange man nur die Reaktion mit Halogenalkylen kannte, faßte man diese Umsetzung als einfachen Substitutionsvorgang auf und nahm an, daß in Natriumacetessigester Natrium an Kohlenstoff gebunden sei.

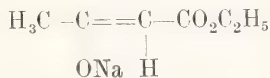


$H_3C—C—C—CO_2C_2H_5 + JCH_5$ → O Na H



$NaJ + H_3C—C—C—CO_2C_2H_5$. O H$_3$C H

Diese Auffassung wurde erschüttert, als die anders geartete Reaktion mit Säurechloriden entdeckt wurde. Nachdem man dann bei anderen Keto-Enolen und schließlich beim Acetessigester selbst die beiden Desmotropen isolieren konnte, war es zweifellos, daß der Natriumacetessigester ein Salz der Enolform ist, also die Konstitution



$H_3C—C=C—CO_2C_2H_5$ ONa H

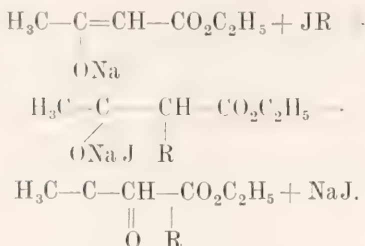
besitzt. Nach dem Vorgang von Michael nimmt man heute an, daß eine solche Verbindung mit Halogenalkylen oder Säurechloriden — allgemein mit Verbindungen HlgR — in zweierlei Weise reagieren kann. Der Vorgang kann entweder eine einfache Substitution sein und führt dann zu Abkömmlingen der Enolform



$H_3C—C=C—CO_2C_2H_5$ OR H

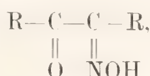
oder er kann sich komplizierter gestalten in der Weise, daß das Reagens sich zunächst an die Doppelbindung anlagert, worauf dann in zweiter Phase eine Abspaltung von Natriumhalogenid erfolgt. Das Reaktions-

produkt ist in diesem Falle ein Derivat der Ketoform.



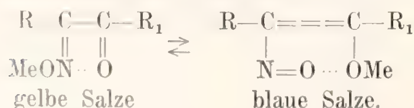
Ganz ähnlich ist die Sachlage bei der Alkylierung der Salze der salpetrigen Säure, der Blausäure usw. Es geht daraus klar hervor, daß es unzulässig ist, aus der Konstitution der erhaltenen Derivate einen Schluß auf die Konstitution des Salzes zu ziehen, außer wenn etwa der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus bekannt ist.

Chromosisomerie. Farblose Säuren, wie die Violursäure, und andere Oximidoketone

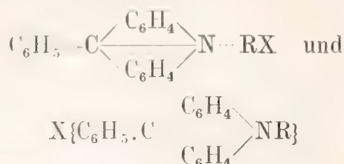


geben häufig mit farblosen Metallen — Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ba, Sr, Zn, Pb, Ag usw. — Salze, welche sich durch große Mannigfaltigkeit der Farbe auszeichnen; zuweilen auch erhält man auch mit einem und demselben Metall Salze von verschiedener Farbe. Ebenso erhält man aus Basen, insbesondere aus quartären Ammoniumbasen und farblosen Säuren oft Salze der verschiedensten Farben. All diese Salze lassen sich mit größter Leichtigkeit ineinander umwandeln — man nennt dies Chromotropie — und geben bei der Einwirkung von Reagenzien identische Umsetzungsprodukte. Das Problem, diese Erscheinung, die man als Polychromie bezeichnet, zu deuten, ist schwierig und noch unvollständig gelöst.

Hantzsch hat diese Verhältnisse sehr eingehend untersucht und kommt zu dem Schluß, daß die Verschiedenheit der Farbe auf Verschiedenheit der Konstitution zurückzuführen sei, die sich aber nicht vollständig durch die gewöhnlichen Strukturformeln, sondern nur durch Nebenvalenzformeln ausdrücken lasse — vgl. den Artikel „Valenz" —. Einige Beispiele mögen dies erläutern; für Salze der Oxymidoketone kämen folgende Formulierungen in Betracht:



Durch Mischung dieser beiden könnten dann die anders farbigen Salze entstehen. Man bezeichnet diese Art von Isomerie, die auf verschiedener Betätigung der Nebenvalenzen beruht, auch als Valenzisomerie. Für die Phenylakridoniumsalze kommt Hantzsch zu folgenden Formulierungen:



Literatur. *V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1907 bis 1913. — V. v. Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, bearbeitet von Anschütz, Schroeter und Meerwein. Bonn 1909 bis 1913. — F. Henrich, Theorie der organischen Chemie. Braunschweig 1912. — Spezielle Kapitel: J. Meyer, Die Allotropie der chemischen Elemente. Stuttgart 1910. — J. van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum. Braunschweig 1908. — A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904. — A. W. Stewart, Lehrbuch der Stereochemie, deutsch von Löffler. Berlin 1908. — A. Hantzsch, Grundriß der Stereochemie. Breslau 1893. — A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909. — A. F. Hollemann, Ueber die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910. — W. Wislicenus, Ueber Tautomerie. Stuttgart 1897. — A. Oppé, Tautometrie und Desmotropie. Im Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik. Leipzig 1913.*

O. Dimroth.

Isostasie.

Der Gleichgewichtszustand der steinigen Rinde (Lithosphäre) der Erde. In der Störung der Isostasie suchen Dutton, de Geer u. a. die Ursache für Hebungen des Landes und Senkungen des Meeresbodens. Die Störung wird hervorgerufen durch Abtragung (Entlastung) des Festlandes und Auflagerung (Belastung) des Meeresbodens, oder auch durch Belastung des Landes mit Eis. Vgl. den Artikel „Niveauverschiebungen". Ferner ist zu vergleichsn Kayser, Lehrbuch der allgemeinen Geologie. 4. Auflage.

Isotropie.

In der Mineralogie bezeichnet man als physikalisch-isotrop die amorphen Substanzen, die in allen Richtungen gleiche Eigenschaften haben, als physikalisch-

anisotrop die Kristalle, welche in verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschiedene Eigenschaften besitzen.

In der Optik werden die regulären Kristalle und die amorphen Körper als optisch-isotrop bezeichnet, weil sich das Licht in ihnen in allen Richtungen gleich schnell fortpflanzt. Die übrigen Kristalle sind optisch-anisotrop oder doppelbrechend. Vgl. die Artikel „Aggregatzustände" und „Kristalloptik".

Junghuhn

Franz Wilhelm.

Geboren am 29. Oktober 1809 zu Mansfeld. Ursprünglich zum Barbier bestimmt, bezog er 1826 aus Liebe zur Botanik die Universität Halle, welche er aber aus Mangel an Mitteln sehr bald wieder verlassen mußte. Aehnlich erging es ihm, als er nach wechselvollen Schicksalen 1829 die Universität Berlin aufsuchte. Wegen eines Duells verhaftet gelang es ihm, nach Paris zu entfliehen, von wo aus er als Chirurg mit der Fremdenlegion nach Algier zog. 1835 begleitete er als Militärarzt eine wissenschaftliche holländische Expedition nach Java. Er durchzog das Land in mehreren großen Reisen und durchforschte auch Sumatra (1840 bis 1842); 1848 kehrte er von Java nach Europa zu seiner Erholung zurück, um jedoch schon 1852 wieder nach Java zu reisen, wo ihm 1858 die Verwaltung der von Haßkerl angelegten Cinchonapflanzungen übertragen wurde. Er starb auf seinem Landsitze zu Lembang auf Java am Fieber den 21. April 1864. Er hat sich durch seine geographischen, ethnographischen, floristischen und pflanzengeographischen Forschungen in Holländisch-Indien in die Reihe der bedeutendsten Reisenden des 19. Jahrhunderts gestellt. Von seinen Werken sind zu erwähnen „Die Battaländer auf Sumatra" 1. Teil „Chorographie"; 2. Teil „Völkerkunde" (Berlin 1847. Uebersetzung des im Auftrage des Generalstatthalters von Holländisch-Indien 1847 zu Leyden holländisch erschienenen Werkes); ferner sein Hauptwerk „Java, seine Gestalt, Pflanzendecke und innere Bauart" (Leipzig 1852 bis 1854. 3 Bde. 1. Aufl.; holländisch 1849) mit vielen Karten, Profilen, einem Atlas usw. ausgestattet.

W. Ruhland.

Jungius

Joachim.

Geboren am 22. Oktober 1587 zu Lübeck. Er erhielt den ersten Unterricht auf dem Katharineum daselbst und begab sich 1606 nach Rostock, wo er sich mit Philosophie und Mathematik beschäftigte. 1608 ging er nach Gießen, wurde dort Magister der Philosophie und gleich darauf Professor der Mathematik. Dieses Amt legte er 1614 nieder, um sich in Augsburg pädagogischen Fragen zu widmen und kehrte ein Jahr darauf nach Lübeck zurück. Von 1616 bis 1618 studierte er in Rostock Medizin, promovierte in Padua, und kehrte 1619 nach Rostock zurück. 1622 stiftete er mit Freunden die erste wissenschaftliche Gesellschaft in Deutschland, in der er eine vielseitig anregende Tätigkeit entfaltete, u. a. einen der ersten botanischen Gärten in Deutschland anlegte. 1624 trat er die mathematische Professur an der Universität Rostock und 1625 eine medizinische in Helmstädt an. Nach wechselvollen Schicksalen kam er 1628 nach Hamburg, wo er Rektor des Johanneums und des mit diesem verbundenen „akademischen Gymnasiums" wurde. Erstere Stellung gab er 1640 infolge kirchlicher Streitigkeiten auf, blieb aber anregungsvoll wirkend in der zweiten und starb daselbst am 17. September 1657. — Von der Philosophie, Mathematik, Physik, Zoologie und Botanik umfassenden wissenschaftlichen Tätigkeit Jungius ist die botanische wohl die bedeutendste und fruchtbarste gewesen. Von den Lehren Caesalpins, die er wohl in Padua kennen gelernt hatte, beeinflußt, verband er, wie dieser, philosophisches Denken mit eindringender Beobachtung. Er bemängelte als erster die bisher übliche Einteilung der Pflanzen in Bäume und Kräuter als unwesentlich, bezweifelte, auch hierin seinen Zeitgenossen überlegen, die generatio spontanea und gab ein vortreffliches System der theoretischen Botanik, das später Linné namentlich in der Nomenklatur der Pflanzenteile wesentliche Stützen gab. Durch seine Unkenntnis der Sexualität der Pflanzen war ihm indessen eine befriedigende Definition der Blüte und ihres Zusammenhanges mit der Frucht noch nicht möglich. Er selbst hat übrigens nichts publiziert, sondern ein ungeheures handschriftliches Material und für dessen Herausgabe Stipendien hinterlassen. Doch wurden nur zwei Werke, die „Doxoscopiae physicae minores" (Hamburg 1662) und die „Isogoge phytoscopica" (Hamburg 1678), jene von Martin Vogel, diese von Johann Vagetius, beides Schüler von Jungius, herausgegeben.

Literatur. *Angegeben in „Allgemeine Deutsche Biographie", Bd.* 14, *S. 726.* — ***Sachs,*** *Geschichte der Botanik, S. 63—71.*

W. Ruhland.

Juraformation.

1. Name und Einteilung. 2. Abgrenzung nach unten und oben. 3. Sedimentäre Gesteinsfacies. 4. Verbreitung der Kontinente und Meere. 5. Gebirgsbildung und Vulkanismus. 6. Tier- und Pflanzenwelt. 7. Tiergeographie und Meeresprovinzen. 8. Klima.

1. **Name und Einteilung.** Unter „Juraformation" versteht man jenes teils marine, teils terrestre Schichtsystem, das zwischen Trias als Liegendem, Kreide als Hangendem ent-

wickelt ist. Der Name rührt davon her, daß die marine Facies dieses Zeitalters zuerst hauptsächlich im süddeutsch-schweizerischen Juragebirge studiert und so zum Typus der Formation wurde. Den Ausdruck „Jurakalk" gebrauchte für den oberen Teil zuerst A. von Humboldt 1795, A. Brongniart führte 1829 den Namen „Jura" als Altersbezeichnung ein. A. Boué erkannte 1829 die richtige Stellung des Jura zwischen Trias und Kreide. Die genauere Einteilung der Juraformation auf Grund von Leitversteinerungen wurde in England durch den Ingenieur W. Smith am Ende des 18. Jahrhunderts geschaffen, der damit überhaupt zum Begründer der modernen auf Fossilreste gegründeten Stratigraphie wurde. Conybeare und Phillips teilten 1822 in zwei Hauptsysteme, Lias und Oolithic series, ein und de la Beche versuchte um die gleiche Zeit mit Erfolg die englischen Jurastufen in Frankreich wiederzuerkennen. In Deutschland charakterisierte L. v. Buch 1839 die Juraformation und teilte sie von unten nach oben in schwarzen, braunen und weißen Jura ein, Bezeichnungen, für die Oppel unter Anlehnung an das englische Vorbild späterhin die Namen Lias, Dogger und Malm einführte. Während in Frankreich d'Orbigny um 1850 eine genauere Spezialgliederung mit Stufenbezeichnungen wie Bathonien, Callovien usw. schuf, gliederte in Deutschland um dieselbe Zeit Quenstedt mit minutiöser Genauigkeit den schwäbischen Jura in dreimal je sechs von unten nach oben mit den grichischen Buchstaben α bis ζ bezeichneten Stufen (vgl. Fig. 1), jede wieder in feinere Unterabteilungen und Bänke unter Angabe ihrer charakteristischen Leitformen. Für derartige kleinste stratigraphische Einheiten schuf Oppel den Begriff „Zone", welche nach Waagen in ihrer Vertikalausdehnung gleich der Lebensdauer einer für sie charakteristischen Fossilart sein sollte, und in solche Zonen teilte Oppel, von Franken ausgehend, den ganzen Jura ein. Die Reihenfolge der von den genannten alten Autoren festgelegten Stufen und Zonen hat sich bis jetzt in der ganzen Welt bewährt, lediglich kleine Ergänzungen wurden hier und da notwendig, und hierdurch wurde die Jurastratigraphie zum Vorbild für alle anderen Formationseinteilungen, von denen jedoch noch keine mit einer solchen universell gültigen Feinheit gegliedert werden konnte. Dieser Vorzug ist vor allem durch den raschen Wechsel charakteristischer und zahlreicher Ammonitenformen und deren vielfach weltweite Verbreitung bedingt.

Während man in Deutschland und auch im Ausland zurzeit noch die alte auf v. Buch, Oppel und Quenstedt fußende einfache Dreiteilung bevorzugt, ist neuerdings von E. Haug eine Einteilung durchgeführt worden, deren Hauptrubriken mit den natürlichen Ablagerungsperioden bezw. mit umfassenderen marinen Trans- und Regressionen besser koinzidieren (vgl. Tabelle); außerdem ziehen die Franzosen durchgängig das Rät — für uns der oberste Keuper — als „Infralias" noch zum Jura (vgl. unter Abgrenzung).

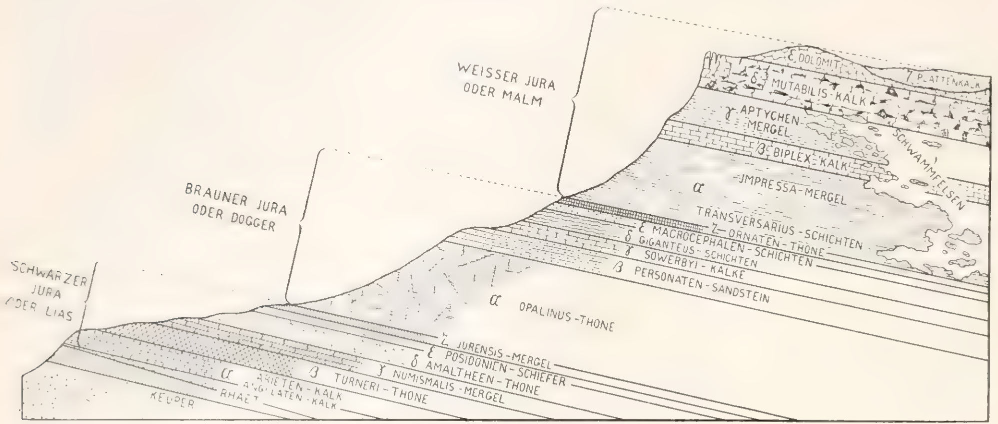


Fig. 1. Nach Engel.

2. Abgrenzung nach unten und oben. Will man einem Streit, wie dem um die untere und obere Grenze des Jura, aus formalen Gründen Wert beimessen, so kann man etwa Folgendes für und wider geltend machen: In Europa beginnt mit dem Rhät eine neue, jedoch erst im Lias weiter um sich greifende marine Invasion, die sich dokumentiert durch eine noch teilweise brackischen Einschlag (Mytilus, Corbula) verratende marine Muschelfauna, während ja der übrige Keuper eine rein terrestre Formation war. Die meist konforme Übergangsfazies zwischen Rät und Lias in den Alpen kann weniger als Argument für eine Vereinigung beider Stufen gelten, weil einerseits dieselbe Konformität in dem übrigen alpinen Keuper besteht, andererseits zwischen dem aus Brachiopoden und Crinoiden zusammengesetzten unterliassischen Hierlatzkalk und dem obertriassischen Dachsteinkalk der Ostalpen Diskordanzen zu bestehen scheinen. Was die Fossilien betrifft, so haben die Rätpflanzen entschie-

Allgemeine Einteilung		Einteilung und Stufenbezeichnung nach Haug.			Quenstedts Schema	
Hangendes: Berriasstufe, (Unterkreide), Berriasien						
Malm	oberer	Sous-système oolithique	supérieur	Portlandien = Tithon	ζ ε	Weißer Jura
Malm	mittlerer	Sous-système oolithique	supérieur	Kimeridgien	δ γ	Weißer Jura
Malm	unterer	Sous-système oolithique	moyen	Lusitanien	β	Weißer Jura
Malm	unterer	Sous-système oolithique	moyen	Oxfordien	α	Weißer Jura
Dogger	oberer	Sous-système oolithique	inférieur	Callovien	ζ	Brauner Jura
Dogger	oberer	Sous-système oolithique	inférieur	Bathonien	ε	Brauner Jura
Dogger	mittlerer	Sous-système oolithique	inférieur	Bajocien	δ γ	Brauner Jura
Dogger	unterer	Sous-système liasique	supérieur	Aalenien	β α	Brauner Jura
Lias	oberer	Sous-système liasique	supérieur	Toarcien	ζ ε	Schwarzer Jura
Lias	mittlerer	Sous-système liasique	moyen	Domérien	δ	Schwarzer Jura
Lias	mittlerer	Sous-système liasique	moyen	Pliensbachien	γ	Schwarzer Jura
Lias	unterer	Sous-système liasique	inférieur	Lotharingien	β	Schwarzer Jura
Lias	unterer	Sous-système liasique	inférieur	Sinémurien	α	Schwarzer Jura
Lias	unterer	Sous-système liasique	inférieur	Hettangien	α	Schwarzer Jura
Liegendes: Rhät-Infralias				Rhétien		

den den liassisch-jurassischen, nicht den triassischen Habitus. Dagegen sind einzelne wesentliche Elemente der rätischen Marinfauna triassisch, so die Muschelgattungen Cardita und Myophoria (speziell die ersteren haben nichts mit den oberkretazisch-tertiären zu tun), während andere indifferent oder, wie die Brachiopoden, gleichartig aus älteren und jüngeren Typen gemischt sind. Die Fische sind vorwiegend triassisch, die Reptilien zum Teil triassisch, zum Teil liassisch. Die Ammoniten aber, nach denen wir ja gerade das mittlere Mesozoikum ganz besonders einteilen, sind entschieden triassisch. Während nämlich die morphologisch indifferenten Phylloceraten als einziger Typus aus der oberen Trias in den Lias hinübergehen, also nichts beweisen können und zudem im Rät selbst noch nicht gefunden wurden, sind die übrigen Ammonitengenera typische triassische leiostrake (Carnites, Cladiscites) und trachyostrake (Hesperites, Choristoceras) Formen und das allein könnte die Trennung von Rät und Lias rechtfertigen. Es besteht daher angesichts der fast ausschließlich auf Ammoniten gegründeten Zoneneinteilung im Jura für uns kein Grund, diese Formation anders als mit

dem Quenstedtschen Unterlias α zu beginnen.

Während mit Ende der Oberjurazeit im süddeutschen Gebiet eine Trockenlegung des Meeres eintrat und so die obere Juragrenze einfacher zu ziehen ist als die untere, zeigt sich im mediterran-alpinen Gebiet ein ganz allmählicher, petrographisch- faunistischer Uebergang ins Neokom und erst im späteren Teil dieser Formation tritt hier eine mit präcenomanen Bewegungen im Zusammenhang stehende Unterbrechung der marinen Sedimentation ein. Hätte man die Jurakreidestratigraphie seinerzeit zuerst in den Alpen studiert, so würde man die Jurakreidegrenze gewiß nicht dort gezogen haben, wo sie Quenstedt mit seinem Malm ζ hinverlegte, sondern noch den untersten Teil der Kreide mit hereingenommen haben, zumal auch im nordwestlichen Mitteleuropa durch langsame Aussüßung der marinen Oberjuraregion brackische und darauffolgende lakustre Ablagerungen der Unterkreide von engster lithologischer und faunistischer Zusammengehörigkeit geschaffen wurden. Umgekehrt könnte man im westlichen Norddeutschland oder im westlichen Nordamerika die Jurazeit mit dem Kimeridge beschließen, weil mit dessen Ende eine gebirgsbildende Bewegung einsetzte und die alleroberste Jurastufe, zum Teil mit Komglomeraten beginnend, diskordant auf dem Früheren ruht. Wir finden zudem im Tithon der ganzen Welt eine vornehmlich durch hoplitoide Perisphinkten repräsentierte Ammonitenfauna, welche einen ebenso allmählichen Uebergang der Faunenelemente, wie der lithologischen Serie in die Unterkreide zeigt, wobei sogar einzelne Formen (Berriasella, Phylloceras, Lytoceras) ungeändert in beiden Stufen auftreten. Die Ammoniten geben also nicht mit derselben Schärfe eine obere, wie vorher eine untere Grenze der Formation an; auch viele andere Bewohner des Jurameeres, Mollusken und Wirbeltiere, gehen mit derselben Gattung und in wenig verschiedenen Arten in die Kreide hinüber und auch die Brachiopoden beider Grenzzonen sind wesentlich identisch, wie vor allem die charakteristische Terebratula diphyajanitor. Auch das als Wendepunkt in der Entwickelung der Landfloren wichtige Auftreten der Laubhölzer fällt erst in den oberen Teil der Unterkreide. Die obere Grenze des Jura ist somit durchaus konventionell und wird jetzt allgemein an die Basis der schon zur Kreide gezogenen Zone des Hoplites Boissieri (Berriasien, Infravalangien) gelegt.

3. Sedimentäre Gesteinsfazies. Als solche können wir unterscheiden: 1. Landablagerungen (äolisch, lakuster, fluviatil); 2. lagunäre und Brackwasserablagerungen; 3. Küstenbildungen des bewegteren reinen Meerwassers; 4. Flachseeablagerungen; 5. Ablagerungen größerer Tiefen.

Als Typus reiner Landablagerungen mögen die obersten Teile des im übrigen paläozoischen indischen Gondwana- und des afrikanischen Karroosystems gelten, einer Folge von Sandsteinen und Schiefern mit Landpflanzen und -tieren, zuweilen mit kohligen Anreicherungen und vulkanischen Zwischenlagen. In Südafrika sind es die Stormbergschichten, in Indien die Rajmáhal-, Kotamaléri-, Jabalpur- und Umiagroup, welche Lias- und Doggerpflanzen führen. Gleichen bezw. ähnlichen Ablagerungen begegnet man im übrigen Asien vielfach, auch in Brasilien. In China sind es ebenfalls kohlenführende Sandsteine und bekannt sind die meist ins Rhät gehörenden, aus detritischem Material mit zwischengelagerten Schiefern aufgebauten Pflanzen- und Kohlenschichten von Tonkin, über denen oberliassische Sandsteine mit Posidonomya folgen. Zuweilen sieht man diese Landfazies in die marine übergreifen und mit ihr wechsellagern, so in Neuseeland, an der Indusmündung, in Osgtrönland, in Südschweden, in den südlichen chilenischen Anden. Auf Neuseeland z. B. liegt über jungpaläozoischen Festlandschichten eine landpflanzenführende sandig-schieferige Serie mit eingeschalteten marinen Liasschichten und man erhält den Eindruck, als hätte das vom Lande durch große Ströme zugeführte Material zeitweise an der flachen Küste die Marinablagerungen überwältigt.

Für lagunär-brackische Ablagerungen ist die nach ihrem Fossilinhalt stellenweise als halbterrestrisch anzusprechende oberjurassische Purbeckstufe in Nordwestdeutschland-Südengland ein Typus: farbige, zum Teil gipsführende Tonmergel und -kalke, die neben Marinfossilien auch Süßwasserkonchylien, -schildkröten und -reptilien enthalten, ja nach oben in England sogar noch ursprünglichen Vegetationsbestand und Schichten mit primitiven Landsäugetierresten zeigen. Lagunär sind auch die unter ähnlichen Umständen an einer buchtigen Flachküste gebildeten Doggerablagerungen bei Analava in Westmadagaskar, worin neben der brackisch marinen „Corbula" zahlreiche Reste von Landdinosauriern stecken. Etwas Derartiges bietet u. a. auch der Jura von Wyoming, der als Südrand einer von Kanada hereingedrungenen epikontinentalen Meeresbucht sich stark terrestrisch beeinflußt zeigt. Ein rein brackisches Doggervorkommen ist von dem Plateau Larzac bei Montpellier beschrieben, worin ein aus Equiseten und Cycadeen gebildetes Lignitlager von Schichten mit Corbula,

Cyrena und Paludina begleitet ist. Andere gleichartige Vorkommen in England, Japan.

Rein marine Küstenablagerungen aus bewegterem Wasser, wohin auch Transgressionsbildungen zu rechnen sind, werden durch das Auftreten von Konglomeraten und grobkörnigen Sandsteinen bezeichnet, wie solche vielfach den in der Nähe des Urgebirges gebildeten unteren Lias Frankens, den über Urgebirge transgredierenden Unterlias Kalabriens, den unteren Dogger Sardiniens, Westaustraliens zusammensetzen. Für paläogeographische Bestimmungen von besonderem Wert ist es, wenn man aus dem Gesteinscharakter der einzelnen größeren Konglomeratindividuen die Zusammensetzung des Gebietes, aus dem sie stammen, oder die der Unterlage festzustellen vermag, wie an der algerischen Westgrenze bei Oujda, wo das Liaskonglomerat aus aufgearbeitetem Paläozoikum besteht, oder in den südamerikanischen Anden, wo sich mächtige oberjurassische Porphyritkonglomerate nach Westen anreichern, nach Osten aber mehr und mehr durch Sandsteine ersetzt werden und so einen deutlichen Uebergang aus der stark bewegten in die ruhigere Küstenzone verraten. Als spezieller Fall mag das Auftreten von konglomeratbildenden Fossilien auf sekundärer Lagerstätte, aufgearbeitet aus älteren Juraschichten, im Bajocien der Normandie erwähnt werden.

Küstenbildungen, wie die vorgenannten, sind im Jura selten gegenüber den fein sandigen und tonigen Flachseesedimenten, besonders entwickelt in Regionen, die nicht durchweg unter Wasser lagen, sondern einen häufigeren Wechsel von Trans- und Regressionen zeigen, ohne daß bei ersteren Gelegenheit zu Konglomeratbildungen gegeben gewesen wäre. Sandsteine und Schiefertone begleiten einander in solchen Ablagerungen gewöhnlich, sandige Kalke und Mergel schalten sich ein. Muscheln, auch Pflanzenreste finden sich darin in erster Linie, Ammoniten fehlen in typischen Fällen ganz. Ein bezeichnendes Vorkommen dieser Art sind die liassischen Grestner Schichten vom Nordrand des österreichischen Alpengebietes, die sich in die Krim und den Kaukasus fortsetzen und aus grob- und feinkörnigen Sandsteinen und Tonschiefern mit Brachiopoden, Muscheln und reichlichen Pflanzenresten bestehen. Das Hettangien Lothringens, das Bathonien von König-Karlsland mit ihren Muschelfaunen gehören in diese Kategorie. Zeigt sich in derartigen sandigen Ablagerungen, die in großer Mächtigkeit auch den Dogger der südamerikanischen Anden (zwischen 34 und 40° südlicher Breite) bilden, zudem noch Kreuzschichtung, wie im unterdoggerischen Eisensandstein Bayerns, so wird der Zusammenhang mit Küstenbildungen besonders einleuchtend. Einer etwas tieferen, wenigstens von festländischem Einfluß mehr verschonten Zone gehören Sandsteinbildungen mit Ammoniten wie die der schwäbischen unterliassischen Angulatenzone an; derartige Bildungen sind auch in der Borealregion des Jura sehr verbreitet (Rußland, arktisches Gebiet) und sind nicht mit reinen Küstensanden zu verwechseln. Es hängt schließlich nur von der Art der feineren Materialzufuhr eines Meeresbeckens ab, zum Teil gewiß auch vom Auftreten kalkschaliger Organismen, ob die Sande rein sind oder in Kalksandsteine übergehen und schließlich zu unreinen Kalken werden. Als Beispiel wären etwa zu nennen die „grauen Kalke“ des südalpinen Lias mit ihren oft wie Geröll zusammengeschwemmten Gastropoden und Brachiopoden, eine Facies, die auch im malaiischen Archipel wiederkehrt. Eine ähnliche Facies zeigt der untere Dogger von Kutch in Indien, wo sandige Kalkmergel mit reinen Mergeln wechsellagern, von denen die ersteren Brachiopoden und Muscheln, die letzteren Ammoniten führen und so die Zeiten stärkerer und schwächerer terrigener Zufuhr widerspiegeln. Derartige Gesteine treffen wir im allgemeinen in den seichteren epikontinentalen Binnenmeeren, wie in dem schon genannten westamerikanischen Jurameereskomplex, wo sandige Schiefer, Schiefertone, Mergel und Sandsteine des Unterdogger wechsellagern, bald mehr eine Bivalvenfauna beherbergen, bald auch das ruhigere Wasser bevorzugende Belemniten führen oder auch Reste von Marinreptilien.

Gebankte reine, meist reiche Cephalopodenfaunen führende Kalke und Kalkmergel, wie sie der Malm Süddeutschlands in charakteristischer Entwickelung zeigt oder wie sie die liassischen Fleckenmergel der Ostalpen bieten, ferner Tonschiefer in Verbindung mit Kalkbänken, mit Phosphatkonkretionen und Pyritanreicherungen, dann Eisenoolithe, Kalkoolithe, eisenhaltige Tone, wie sie der europäische Lias und Dogger in der größten Mannigfaltigkeit liefert — das sind die charakteristischsten Gesteine des Jura auf der ganzen Welt und sie gehören den tieferen bzw. tiefsten und terrestrisch wenig beeinflußten Regionen an, jedoch nicht der Tiefsee im modernen Sinn. Die meisten Ammonitenfaunen des Jura sind aus derartigen Ablagerungen beschrieben. Spezielle Vorkommen dieser Art sind die alpinen roten Cephalopodenkalke des Lias in den Alpen; unter den Mergelschiefern mit Geoden seien die oberjurassischen Spitishales des Himalaja genannt, als reine Tonschiefer die oberliassischen Posidonomyenschichten von Württemberg und Südengland mit den weltberühmten Fundstätten der

Fischsaurier; unter den Eisen- und Kalkoolithgesteinen die des unteren und mittleren Doggers von West- und Mitteleuropa usf. Hier sind anzuschließen die Kieselkalke, derenKieselsäure nicht von eingeschwemmtem Quarzsand, sondern von Spongiennadeln und Radiolarien herrühren, wie die liassischen Kieselkalke der Ostalpen. Reichern sich diese kieseligen Massen stellenweise rein an, so entstehen Hornsteinkonkretionen, wie im Schweizer Malm oder im oberen Jurakalk Frankens, wo sie die Gestalt von Straußeneiern haben; oder Hornsteinschlieren und -bänder, wie etwa im Lias der lombardischen Alpen und schließlich können die Hornsteine als selbständiges schichtenbildendes Element auftreten, die Kalke ganz ersetzen oder mit ihnen als selbständige Komplexe wechsellagern. Wir haben es dann mit richtiger Tiefseefazies zu tun, wenn auch nicht mit abyssischen Sedimenten. Hierher rechnet man die roten und grauen mit Hornsteinen vergesellschafteten oberjurassischen Aptychenkalke alpiner Regionen, so genannt, weil darin fast ausschließlich nur die Deckel von Ammoniten vorkommen, während die dünnen Schalen aufgelöst wurden, was man auf die Kohlensäureanreicherung des unter starkem hydrostatischen Druck stehenden Tiefenwassers zurückzuführen geneigt ist; die Hornsteine sind vielfach aus Radiolarienpanzern (Radiolarite) aufgebaut. Diese äußerst charakteristische Gesteinsfacies des Oberjura ist ähnlich u. a. auch in Niederländisch-Indien und Kalifornien entwickelt.

Neben bezw. innerhalb der vorstehend skizzierten gibt es noch eine größere Zahl spezieller, zwar seltener auftretender, jedoch darum nicht minder charakteristischer Gesteinstypen, wobei vor allem der organogenen Gesteine zu gedenken ist. Zu den aktiv-organogenen gehören Korallen-, Hydrozoen- und Schwammriffkalke, zu den passivorganogenen die Ansammlungen von Fossilien. Korallenkalke, oder wenigstens Ansätze zu solchen, treten im Lias nur ganz untergeordnet (Languedoc), im Dogger etwas häufiger (Lothringen, Nordchile) auf, im Malm dagegen sind sie in Europa, Kleinasien, westliches Nordafrika weitverbreitet und mächtig entwickelt. Hydrozoenkalke (Ellipsactinien) treten im Oberjura des Mediterrangebietes auf. Beide gehören den Ablagerungen flacher, zum Teil bewegter Meereszonen an, dagegen die ebenfalls im Malm Europas häufig auftretenden Schwammkalke mehr dem tieferen Stillwasser. Vielfach beobachtet man Uebergangsbildungen in gewöhnliche geschichtete Kalke und Kalkmergel, so z. B. im Weißjura am Lochen in Württemberg, den Wechsel solcher mit Korallenkalken im schweizerisch-französischen Jura oder in der Krim, wo die mit Echiniden, Crinoiden, Brachiopoden und Muscheln durchsetzten Korallenriffkalke seitlich in schieferig-mergelige und aus Korallensand zusammengesetzte Sedimente übergehen. Ueberhaupt finden sich, genau wie heute, bei den Korallenriffen derartige Kalksand- und -schlammabsätze, teils grob (Neuburg a. Donau) teils fein und als derartiges, zum Teil auch vom Wind hereingewehtes Produkt hat man die äußerst feinkörnigen lithographischen Plattenkalke (Malm ζ) Süddeutschlands gedeutet, in denen die weltbekannten, prächtig erhaltenen Ueberreste von Landtieren (Libellen, Flugsaurier, Urvogel) und Marinformen (Krebsen, Fischen, Quallen) gefunden worden sind und die ihr weniger reiches Analogon in den schwäbischen Plattenkalken von Nusplingen haben. Ein für den Jura sehr charakteristischer Typus eines passiv-organogenen Gesteins sind die Hierlatzkalke des alpinen Lias und Doggers, zum Teil ausschließlich aufgebaut aus Ansammlungen von Crinoidengliedern und Brachiopoden.

Dolomite erscheinen, im Gegensatz zur Trias, im Jura nur ganz untergeordnet und sind nicht immer an Korallenbildungen, sondern vielfach auch an Regionen mit Brackwassereinfluß gebunden, was gelegentlich auch zusammenfallen kann. Ersteres gilt von dem Frankendolomit des Weißjura oder von Bathoniendolomiten im Süden des französischen Zentralplateaus oder Südtunesiens, die mit Korallenvorkommen verknüpft sind, während bei den portugiesischen Liasdolomitvorkommen Korallenbildungen nicht beobachtet wurden. Gipsvorkommen sind sehr selten; solche treten u. a. im oberjurasisschen Purbeck Norddeutschlands und im Malm Südchiles auf.

Ein Beispiel der seltenen bituminösen Gesteine bieten die oberliassischen Posidonomyenschiefer, deren Bitumengehalt sich auf Ansammlungen von organischem Sapropel (Algen, Foraminiferen) zurückführen läßt, wodurch auch das Gagat, jene schwarze matte auch in England häufige „Kohle“ geschaffen wurde, die nicht zu verwechseln ist mit dem aus Holzanhäufung entstandenen gelegentlichen Kohlen- bezw. Lignitvorkommen in marinen und terrestren Sandsteinen. Erzführende Gesteine sind die in aller Welt verbreiteten Eisensandsteine, -tone und -oolithe, die pyritführenden Schiefer und Mergel des Lias und Doggers, besonders in Mittel- und Westeuropa. Kristallin-metamorphe Gesteine sind u. a. in den Tauern, den Westalpen, in Kalifornien (goldführende Mariposaformation) beobachtet.

4. Verteilung der Kontinente und Meere. Mit Sicherheit heben sich vier große Kontinentalmassen mit bestimmteren

Umrissen vom Jurameer ab: die nordatlantische und sinosibirische auf der Nordhalbkugel, die afrikobrasilische und die lemurische auf der Südhalbkugel. Der nordatlantische Kontinent umfaßte Nordamerika mit Ausnahme des Westens, den nordatlantischen Ozean, Grönland und Skandinavien; der sinosibirische Sibirien jenes zentrale Mittelmeer, das mit großer Konstanz sich im Mesozoikum aus der Antillengegend über den Atlantik herüber durch die mediterrane und die alpinen europäischen Regionen über Kleinasien und Persien durch das Himalajagebiet und den malayischen Archipel erstreckte und über Neuseeland nach Süden abbog. Diesem



Fig. 2. Abgeändert aus Haug.

mit Ausnahme des äußersten Ostzipfels und Nordostrandes, ferner China und Teile Zentralasiens. Der afrikobrasilische enthielt das heutige Südamerika ohne den Westen, den südatlantischen Ozean und Afrika mit Ausnahme des äußersten Nordnordostens; der lemurische Ostmadagaskar, das indische Dreieck, den indischen Ozean. Die beiden ersteren mögen ebenso wie die südlichen zeitweise oder durchweg in untergeordnetem Zusammenhang miteinander gestanden haben; so der nordatlantische und sinosibirische in der Liaszeit durch Rußland und den Ural, der afrikobrasilische und lemurische durch Südafrika und den mittleren Teil des indischen Ozeans, wobei im Lias der lemurische sich noch über Australien ausgedehnt haben dürfte. Alte Horste, wie Ardennen, böhmische Masse, die iberische Meseta bildeten mit anderen, untergeordneteren Elementen den europäischen Archipel. Es ist anzunehmen, daß die beiden Südkontinente einerseits, die beiden Nordkontinente andererseits dauernd getrennt waren durch die Tethys, letzteren Ast entspricht jenseits des großen Ozeans ein aus der Antillenregion ebenfalls nach Süden abzweigender, die Anden umfassender, der sich mit dem neuseeländischen im Südpolargebiet vereinigt haben dürfte. Ebenso blieb eine dauernde Trennung des nordatlantischen und sinosibirischen Kontinentes aufrecht erhalten durch zwei Nordausläufer der Tethys, den japanischen und den kalifornisch-alaskischen. Ein aus Balutschistan kommender Südausläufer bildete gewissermaßen die Uranlage des Kanals von Mozambique, im Lias schon Westmadagaskar erreichend, im Süden aber wahrscheinlich als Sackgasse endend. Diese soeben beschriebenen Meereszüge begrenzen die oben genannten Kontinentalklötze, von denen jedoch bald größere, bald kleinere Flächen meerbedeckt waren.

Nach der von Dana und Hall allgemein begründeten, von Haug spezieller ausgebauten Geosynklinallehre bildeten die genannten Meeresarme labile Zonen mit besonders regelmäßiger so gut wie ganz

ununterbrochener Sedimentanhäufung von meist großer Mächtigkeit, sogenannte Geosynklinalen, und zeichneten sich gegenüber den in ihrem Umkreis verbreiteten öfter wechselnden epikontinentalen Meeren durch einen gewissen geodynamischen Gegensatz aus, der darin besteht, daß den Verflachungen in jenen Transgressionen auf diesen entsprechen und umgekehrt. Ist auch keineswegs eine absolute Genauigkeit in dem Wechselspiel vorhanden — was gewiß keine Widerlegung jener Lehre sein kann, weil die geologischen Vorgänge von zu vielen voneinander nicht unmittelbar abhängigen Momenten bestimmt werden — klingt ferner der Rhythmus dieser gegensätzlichen Bewegungen nicht an allen Stellen gleichzeitig zusammen und können schließlich auch innerhalb der Geosynklinalen anselbst Geantiklinalen auftreten, die sich in bezug auf Trans- und Regressionen wie die epikontinentalen Meeresgebiete verhalten, so bietet dieses Schema doch ein vortreffliches die natürlichen Verhältnisse übersichtlich gruppierendes Bild und bahnt die Erkenntnis von Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung von Wasser und Land und das Verständnis für den Mechanismus der Trans- und Regressionen an.

Auf Grund dieses in beistehender Karte erläuterten Gesichtspunktes läßt sich zeigen, daß die in Europa, an den klassischen Lokalitäten der Jurastratigraphie sich bemerkbar machende Rät-Liastransgression keine universelle Erscheinung, sondern lediglich der Auftakt zu jener großen Verflachung der Tethys und ihrer Appendices ist, welche mit Ende des Lias, besonders im unteren und mittleren Dogger, vereinzelt auch noch etwas später eine ziemlich allgemeine Transgression auf den genannten jurassischen Festlandgebieten zur Folge hat und die dann vom Ende des unteren, spätestens vom mittleren Malm ab wieder zurückgeht, wobei sich gleichzeitig die Geosynklinalzonen wieder vertiefen und etwa freigelegte Teile ihres Areales wieder in die Tiefe ziehen, jedoch nicht, ohne daß andere dauernde Veränderungen in der Verteilung von Wasser und Land hinterlassen worden wären. Die transgressiven Doggervorkommen im nördlichen Ostasien, im westlichen und mittleren Nordamerika, an der Ostküste von Grönland, auf Spitzbergen, in ganz Rußland, Ostafrika, Kutch, Australien, Südtunesien sind dementsprechend zu bewerten, während einerseits die Vollentwickelung des Lias und Obermalm in den genannten Geosynklinalgebieten, andererseits die mit ihrer Verflachung unmittelbar zusammenhängende Lückenhaftigkeit bezw. schlechte Entwickelung des Doggers und Untermalms die Korrelate sind. Die Tendenz zur erneuten Ausprägung der Geosynklinalen gegen Ende der Jurazeit führt zugleich zur Wiedereröffnung der im Lias und Dogger nicht vorhandenen alten uralischen Geosynklinale bis hinauf nach Nowaja Semlja von der Himalajaregion aus.

Dieser Rhythmus nun, bezw. die Beobachtung, daß Meere von Geosynklinalcharakter — zu dem meistens die spätere Entstehung von Faltengebirgen aus ihrem Schoß noch gehört — labile Zonen zwischen Kontinentalmassen sind, drängte Haug zu der Annahme eines pazifischen Festlandes, das er postuliert als Zwischenstück zwischen der neuseeländisch-ostasiatischen im Westen und der Kordillerengeosynklinale beider Amerika im Osten, ohne daß sich für einen solchen Kontinent von positiven Befunden zurzeit mehr anführen ließe als der altkristalline Aufbau mancher der polynesischen Inseln und die schon einmal erwähnte Zunahme mächtiger oberjurassischer Konglomerate gegen Westen in den südamerikanischen Anden. Daß aber auch eine marine Verbindung irgendwo über den pazifischen Ozean herüber bestanden haben muß, daß es sich also eventuell mehr um getrennte pazifische Landmassen, als um einen zusammenhängenden großen Kontinent handelte und daß ferner diese Meerverbindung auch wieder geosynklinalen Charakter gehabt haben dürfte, geht aus gewissen tiergeographischen Beziehungen zwischen den Oberjurafaunen der indischen Spitishales mit denen der südamerikanischen Anden mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor.

5. **Gebirgsbildung und Vulkanismus.** Abgesehen von Schwankungen in der Tiefe der Meeresbedeckung, von größeren mehr universellen Bewegungen der Geosynklinalböden, wovon vorher die Rede war, zeigen sich innerhalb kleinerer Gebiete mehrere sich zuweilen bis zu richtigen Faltungen steigernde Trockenlegungen jurassischen Meeresbodens, so daß etwas spätere Sedimente desselben Zeitalters sich diskordant auf die früheren lagern. Am einfachsten liegt der Fall, wenn z. B. in Zentralrußland auf die Kimeridgezeit ein Auftauchen des Meeresbodens mit den eben erst entstandenen Sedimenten folgt, eine das untere Tithon ausfüllende Denudationsperiode einsetzt, dann wieder eine Senkung erfolgt, so daß erst wieder höhere Tithonschichten marin zum Absatz gelangten. Wahrscheinlich dokumentieren Liaskonglomerate auch in den Ostalpen einen solchen Vorgang und gleichzeitig haben u. a. in England derartige Bewegungen gelegentliche Sedimentationsunterbrechungen und Denudationserscheinungen hervorgerufen. Von immer größerer Bedeutung aber werden die vorkretazischen (kimmerischen) Faltungen, von denen nach Stille in Norddeutschland ein Teil in die Jurazeit fällt, und zwar in die obere Hälfte des Malm. Sie sind schon längere Zeit aus der Krim bekannt, wo gleichfalls Tithonkalke über gefaltetem älterem Jura liegen. In dieselbe Zeit zu stellen sind auch die in der kalifornischen

Küstenkette und der Sierra Nevada vor sich gegangenen Faltungen, durch welche eine Diskordanz zwischen der ungestörten tithonisch-unterkretazischen Knoxvilleserie und dem von der Faltung noch mitbetroffenen Kimeridge bedingt wird. Vielleicht steht im Zusammenhang mit solchen Bewegungen auch die dynamometamorphe Umwandlung gefalteter mesozoischer Sedimente Westamerikas, von der das Tithon nicht mehr berührt ist.

Wie die Gebirgsbildungserscheinungen der Jurazeit weder vertikal noch horizontal das Ausmaß der jungpaläozoischen und der tertiären erreichten, weshalb der Jura nach wie vor zu den „ruhigen" Zeiten zu rechnen ist, so spielen auch vulkanische Vorgänge nur eine untergeordnete Rolle. Besonders bemerkbar machen sie sich nur im Westen beider Amerika. In der Oregon-kalifornischen Meeresbucht besteht die liassische Miltonformation aus aufgearbeitetem gleichalterigem vulkanischem Material, ebenso führt der Hardgravesandstein und die gleichalterige limnisch-brackische Trailformation vulkanische Lager- und Ganggesteine. In den südamerikanischen Anden aber nehmen Phorphyrite, Diorite, Rhyolithe und deren Tuffe — teilweise zu mächtigen marinen Konglomeratlagen aufgearbeitet — so überhand, daß man mehr von Einschaltungen der Sedimente in die vulkanischen Gesteine als umgekehrt von vulkanischen Zwischenlagen sprechen kann. Im oberen Teil der südafrikanischen Karooformation führen die Drakenberg beds vulkanische Lager. Auch in der alten Welt fehlen Juraeruptiva nicht ganz. So erscheinen in der Dauphiné im unteren Lias melaphyrische Gesteine und in den Piemonteser Alpen läßt sich aus marinen Einschaltungen entsprechender Zersetzungsprodukte auf Gabbro- und Diabasausbrüche zur Liaszeit schließen. Diabase und Diabastuffe sind ferner dem Jura im ungarischen Banat zwischengeschaltet und vortithonische Melaphyre, Andesite usw. durchbrechen den Jura der Krim und des Karadagh. Wahrscheinlich ist auch die Entstehung des ausschließlich an die oberjurassischen Aptychenschichten des Wettersteingebirges gebundenen Ehrwaldits in die Jurazeit zu versetzen und möglicherweise auch Porphyritausbrüche in den festländischen mesozoischen Angaraschichten Zentralasiens.

6. Die Tier- und Pflanzenwelt. Wir sehen hier von der Verteilung der Tierwelt nach Facies völlig ab und zählen nur die Gruppen und Formen der Land- und Meeresorganismen als solche auf. Unter den Marintieren sind die Ammoniten und Belemniten, erstere sowohl nach ihrer Zahl wie ihrer Formenmannigfaltigkeit, zweifellos die charakteristischsten Typen des Jura, wobei besonders auf die zahlreichen, allerdings nur innerhalb gewisser Grenzen verfolgbaren genetischen Reihen aufmerksam gemacht sei. Glattschalige oder nahezu glattschalige (Haploceras, Oppelien p. p. Psiloceras p.p. Oxynoticeras, Aspidoceras p. p. Phylloceras usw.) gibt es unter ihnen nur verhältnismäßig wenige; die meisten sind mit Rippen, Knoten, Kielen reich verziert. Bezeichnende Gattungen sind u. a. für den Unterlias: Arietites, Schlotheimia, für den mittleren Lias: Aegoceras, Amaltheus; für den oberen Lias: viele Harpoceraten, die mit manchen Untergattungen auch noch in den unteren und mittleren Dogger reichen; für den unteren und mittleren Dogger: Stephanoceras, Sonninia, Parkinsonia; für das Callovien Macrocephalites, Kepplerites, Cadoceras, Sphaeroceras, Cosmoceras; für das Oxford: Cardioceras, Quenstedticeras, Perisphincten der plicatilis-Gruppe; für das Kimeridge: polyploke Perisphincten, Idoceras; für das Tithon: Perisphincten mit hoplitenartiger Rückenfurche, Virgatites und virgatitenähnliche Perisphincten. Daneben für den ganzen Malm Aspidoceras, Simoceras; für höheren Dogger und Malm: Oppelia; in allen Stufen Phylloceras, Lytoceras, wenige Nautilen; in Lias und Malm Schulpe von Tintenfischen. Die Belemniten sind in den einzelnen Abteilungen durch Gruppen vertreten, die nach der Zahl der Furchen und der Gestalt des Rostrums unterschieden werden.

Im Gegensatz zu den von Stufe zu Stufe, von Horizont zu Horizont rasch wechselnden Ammonitenarten verhalten sich die übrigen Mollusken weit indifferenter, weshalb es geschehen kann, daß man bei einer nur auf sie gegründeten Altersbestimmung eines Vorkommens etwa zwischen Bathonien oder Kimeridge schwankt. Besonders entwickelt sind die desmodonten Pholadomyen und Homomyen, unter den integripalliaten Heterodonten die Astarten und Trigonien besonders im Dogger, Cardinien im Lias, Diceras im Malm, während sinupalliate noch sehr zurücktreten (Tancredia). Häufig sind auch Monomyarier: Pectiniden, Mytiliden, Ostreiden usw., unter denen Gryphaea besonders für den Lias, Posidonomya für den Oberlias und gewisse Vorkommen des alpinen Doggers, fein radialgerippte Mytilus und Modiola für den außeralpinen Dogger, Aucellen für den oberen Jura charakteristisch sind; auch Taxodonta sind ein gleichwertiges Element der Muschelfaunen. Die Gastropoden stellen sich vielfach als die Wurzelformen tertiärer Nachkommen dar. Meist morphologisch indifferente Formen, wie Pseudomelanien ohne Ausguß, erscheinen unter ihnen die ersten Siphoniaten (Aporrhaidae), während zum Teil reich verzierte trochide und turbinide Formen im Malm, Amberleyen (mit dem linksgewundenen Cirrus) in Lias und Dogger und eine Fülle von Pleurotomarien in allen Stufen vertreten sind. Dazu kommen die riffliebenden Nerinen mit Spindel- und Wandfalten vor allem im Malm. Die Süß- und Brackwasserschnecken unterscheiden sich mit Valvata, Vivipara, Melania — ebenso wie die Muschelformen Unio und

Corbula — nicht von den Typen späterer Zeiten.

Die Brachiopoden beschränken sich so gut wie ganz auf Rhynchonellen und Terebrateln; im Lias findet sich als Ausklang älterer Zeiten noch die mit Kalkspiralarmen begabte Spiriferina, während im Malm gerippte (Megerlea, Terebratulina) und durchlochte (T. diphya) Terebratuliden gelegentlich die Eintönigkeit der oft individuenreichen Brachiopodenfaunen unterbrechen. Unter den Echinodermen sind im Lias Europas die Pentacriniden häufig, im Malm treten der einfache Apiocrinus und Eugeniacrinus und das stiellose Antedon auf. Unter den Seeigeln fehlen im Lias die irregulären, im Dogger herrschen diese (Holectypus, Collyrites) vor, im Malm halten sich reguläre und irreguläre ziemlich die Wage. Bryozoen hat vor allem der Dogger geliefert. Korallen, unter denen die Riffbildner dominieren, sind sehr wenige im Lias, etwas mehr im Dogger, vor allem aber im Malm gefunden; Thecosmilia, Isastraea, Montlivaultia usw. sind die hauptsächlichsten Gattungen. Kieselschwämme als Riffbildner kennen wir vorzugsweise aus dem Malm (Cnemidiastrum, Tremadictyon, Craticularia, Hyalotragos), wo die becherförmigen Gattungen die knolligen übertreffen, während sie im Lias der Alpen durch Anhäufungen ihrer unzusammenhängenden Nadeln sich bemerkbar machen; Hydrozoen treten gelegentlich im oberen Malm als Riffbildner auf. Von den niedersten Tieren, den Protozoen, sind mehrere Foraminiferengattungen nachgewiesen und Radiolarien besonders im alpinen Malm.

Krebse sind nur in den oberjurassischen Lithographenkalken einigermaßen häufig (Penaeus, Eryon, Limulus), ebenso Landinsekten, die auch in anderen Jurastufen vereinzelt gefunden wurden. Fische, besonders Ganoiden, treten stellenweise im Lias und obersten Malm häufiger auf, wo auch große Haie und Rochen, sowie Knochenfische nicht gerade selten sind. Von Ganoiden sind zu nennen Lepidotus, Gyrodus, Aspidorhynchus, von Haien Acrodus und Hybodus, von Knochenfischen vor allem Clupeidae. Meerschildkröten mit durchbrochenem Panzer, auch Land- bezw. Süßwasserschildkröten treten sehr zurück und machen sich nur im obersten Jura (Lithographenkalke, Purbeck) bemerkbar (Eurysternum, Platychelys usw.). Ebenso charakteristisch für die Jurameere wie unter den Wirbellosen die Ammoniten, sind unter den Wirbeltieren die Plesiosaurier und Fischeidechsen, Ichthyosaurier, mit ihren der Fischgestalt so vollkommen wie möglich angepaßten Körpern (Ruderpatteln, Schwanzflosse, Rückenflossensaum), für die besonders die ε-Schiefer des oberen Lias in Württemberg (Holzmaden) und England (Lyme Regis) weltberühmte Fundorte sind. Ein gleichguter Schwimmer war Metriorhynchus, mehr am Ufer lebten die stark gepanzerten Teleosauriden. Eine große Zahl Krokodilier lebten auch auf dem Land, ebenso Rhynchocephalen, wie der unserer Brückenechse verwandte Homoeosaurus des oberen Jura, aber sie treten zurück an Zahl und Interesse gegenüber den landbewohnenden Riesenreptilien, Dinosauriern. Zwar gehören die gewöhnlich noch für jurassisch gehaltenen größten Formen (Atlantosaurus, Diplodocus) nach neueren Auffassungen nicht in den Jura, sondern in die Unterkreide, jedoch fehlen Riesenformen auch im Jura nicht, wie der 12 m lange, aus dem Dogger Englands stammende, wohl pflanzenfressende Cetiosaurus beweist, ferner die mit Rückenplatten und -stacheln bewehrten Stegosauriden, die noch etwas undefinierten Megalosauriden und die mit kurzen Vorderbeinen und langen Hinterbeinen — auf denen sie vogelartig gingen — ausgestatteten Ornithopodiden. Als Rarität ist der ebenso gebaute, kleinste Dinosaurier, Compsognathus, mit hohlen, vogelartigen Knochen aus den Lithographenschiefern des Malm bemerkenswert. Als Beherrscher der Luft sind die kleinen bis mittelgroßen im Lias und obersten Malm (Lithographenkalke) nicht eben seltenen Flugreptilien (Pterodactylus) ohne, Rhamphorhynchus mit Schwanzsegel) zu nennen und der sensationellste Fund des taubengroßen Urvogels Archaeopteryx. Von Amphibien ist merkwürdigerweise nur eine einzige Form, und zwar der älteste Anure im Kimeridge Spaniens, entdeckt worden. Unter die Reptilien des Juralandes mischen sich schließlich auch noch älteste Säugetiere, kleine beuteltierartige, multituberkulate (Plagiaulax usw.) oder insektivorenartige Typen (Triconodon usw.) aus Dogger und Malm.

Abgesehen von zweifelhaften Meeresalgen und dem gänzlichen Fehlen der Laubbäume besteht die jurassische Pflanzenwelt aus Farnen, Equiseten, Cycadeen und Coniferen (Araucaria, Zamites, Thinnfeldia, Baiera usw.); sie zeigen über die ganze Juraerde hin ein ziemlich gleichartiges Gepräge.

7. Tiergeographie und Meeresprovinzen. Will man in einer Formation, wie dem Jura oder auch der Trias, in denen eine auf den ersten Blick außerordentliche Einheitlichkeit der Meeresfaunen herrscht, nach tiergeographischen Unterschieden forschen und die Meeresräume danach einteilen, so wird man auf ganz andere Differenzen im Habitus der Faunen und Einzelformen achten müssen als bei tiergeographischen Bestimmungen in einer Zeit wie der heutigen,

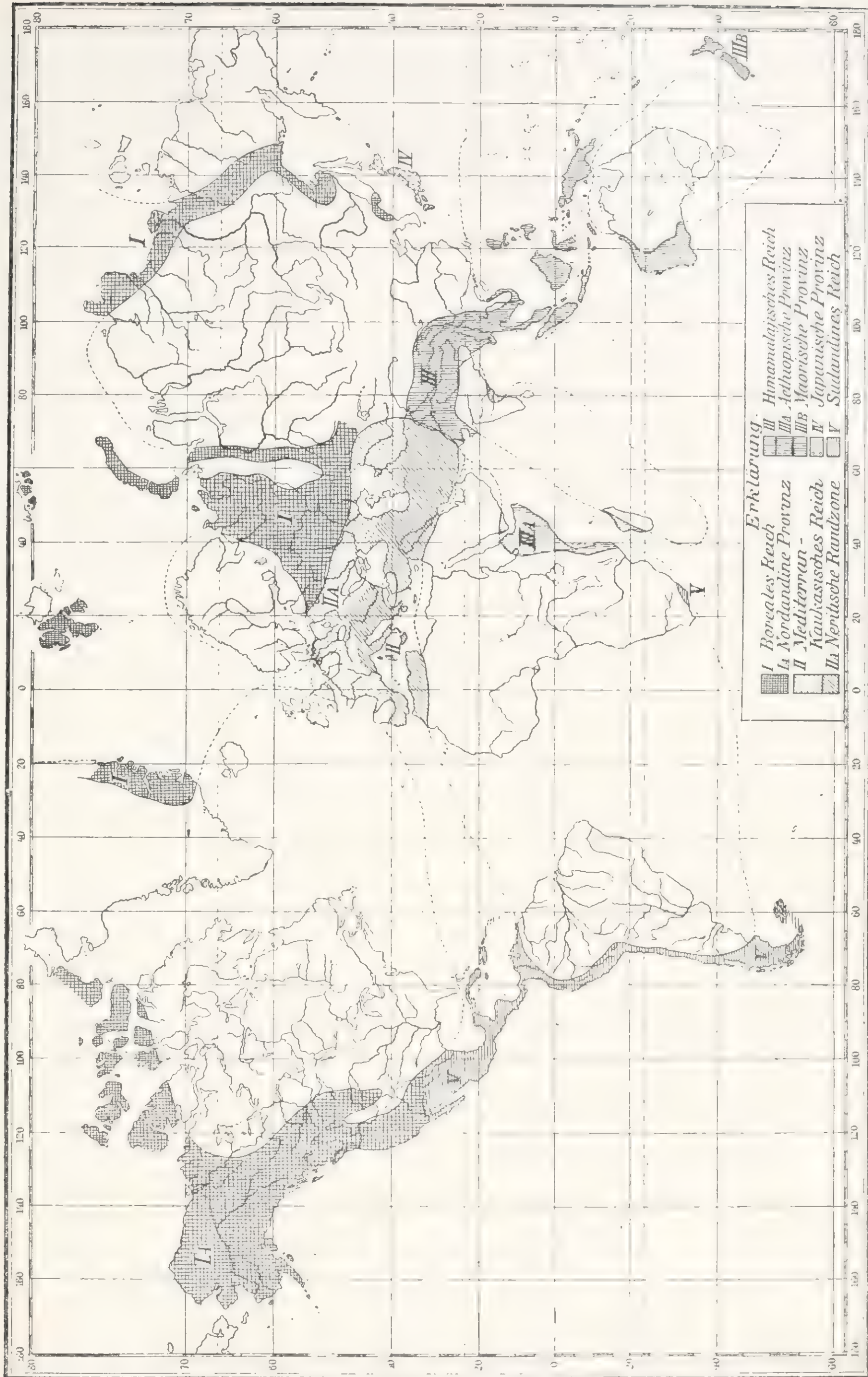


Fig. 3.

wo entsprechend den scharf ausgeprägten Klimazonen auch eine so große Verschiedenheit der Faunen und Floren herrscht. Man wird daher in Zeiten wie dem Jura die Provinzen weniger nach ganz bestimmten nur auf sie jeweils beschränkten Gattungen und Gruppen umgrenzen können, sondern wird sich meistens damit zufriedengeben müssen, gewisse Verbreitungsmittelpunkte und -schwerpunkte aufzusuchen, so daß sich

das vereinzelte Auftreten von Gattungen auch außerhalb der für sie als typisch angegebenen Provinz nicht ohne weiteres als Gegenbeweis verwerten läßt. Beachtet man diese Grundsätze, so wird man auch im Jura deutlicher Verschiedenheiten gewahr, die einem nur an rezente Unterschiede gewöhnten Auge vielleicht nicht immer genügend erscheinen zur Abtrennung größerer Provinzen voneinander.

Wir unterscheiden hier, hauptsächlich auf Uhlig (s. Literaturzitate) gestützt, folgende fünf Reiche: das boreal-russische, das mitteleuropäisch-mediterran-kaukasische, das indisch-malayisch-äthiopische und das mexikanisch-südandine, die teilweise wieder in Provinzen zerlegt werden können. In der Hauptsache bezieht sich diese Einteilung auf den Oberjura, teils weil der Lias im boreal-russischen fast nicht entwickelt oder schlecht bekannt ist, teils weil die Lias- und Doggerfaunen sich wesentlich indifferenter verhalten als die des Malm.

Wie Pompeckj, Uhlig und Haug zeigten, stoßen in Europa zwei Faunenreiche direkt aneinander: das mitteleuropäisch-mediterrane und das russisch-boreale. Ihre Ausdehnung geht aus der beigegebenen, Uhligschen Karte hervor. Für Neumayr, von welchem der wegen seiner Forschungsmethode immer noch lesenswerte erste Versuch einer tiergeographischklimatologischen Einteilung der Juraerde herrührt, sollte die mitteleuropäische und alpine Entwicklung zwei verschiedenen Tierprovinzen und Klimazonen angehören, während wir jetzt in den meist lithologischen und den geringen faunistischen Unterschieden beider Gebiete lediglich den Ausdruck von Tiefenverhältnissen bezw. von größerer oder geringerer Landnähe erblicken, was eine gewisse Verschiedenheit der Faunen in fazieller, nicht aber in tiergeographischer oder klimatischer Beziehung bedingt. Wir fassen daher den mitteleuropäischen Jura auf als neritische Randzone der alpin-mediterranen Geosynklinale (Tethys). Daß in jener Riffkorallen weiter verbreitet sind und viel häufiger auftreten als in der letzteren, entspricht dieser Vorstellung sehr gut, weil das Korallenwachstum an Flachwasser gebunden ist; für Neumayr dagegen bildete die Korallenverteilung ein Verlegenheitsmoment, weil er den alpin-mediterranen Jura als äquatoriale Zone dem mitteleuropäischen als gemäßigter Zone gegenübergestellt hatte und Riffkorallen doch in erster Linie in jener, nicht in dieser hätten erscheinen müssen.

An und für sich ließe sich der außerrussische Jura Europas, wo der Lias allenthalben faunistisch reich entwickelt ist, durch eine Fülle von Formen tiergeographisch beschreiben, was jedoch für einen Vergleich mit dem russisch-borealen, wo diese untere Stufe nur wenig und schlecht charakterisiert in Erscheinung tritt, keinen Wert hätte; den Unterschied mit dem südandinen können wir leichter durch Angabe der diesem eigentümlichen Formen markieren. Erst der Weißjura mit seinen in zahllosen Arbeiten behandelten schönen Ammonitenfaunen, die von alpin-mediterranen auch in ihren Species keineswegs so verschieden sind, wie man, beeinflußt von alter Tradition, vielfach glaubt, läßt sich klar der russisch-borealen Entwickelung vom Callovien ab gegenüberstellen. Diese letztere zeichnet sich vor allem durch das so gut wie völlige Fehlen der Korallen aus; ihr eigentümlich ist das Vorkommen der Belemnitengruppe Cylindroteuthis, die hier ihre eigentliche Heimat hat, „wenn sie auch zeitweilig, besonders im obersten Jura und der Unterkreide, begleitet von anderen borealen Typen, in benachbarte Randteile des mediterranen Beckens eindringt“ (Uhlig). Wichtige Ammoniten sind im Callovien Cadoceras, auf der Grenze zum Oxford Quenstedtoceras, im Oxford selbst Cardioceras, im mittleren bezw. oberen Malm aber vor allem Virgatites, Craspedites, Simbirskites. Unter den Muscheln sind es die Aucellen, die sich allerdings auch im Himalaya, in Mexiko, seltener auch im neuseeländischen und im europäischen Jura zeigen, so daß man sie als charakteristisch für den russisch-borealen Jura nicht mehr gelten lassen wollte. Will man sich jedoch an das vorhin vom Verbreitungsschwerpunkt Gesagte erinnern, dann ist es nicht mehr zweifelhaft, daß ihre Heimat in den borealen Jura fällt und daß z. B. ihr Eindringen in Mexiko durch das westliche Nordamerika herunter auf einem Wege stattfand, der überhaupt außergewöhnliche Erscheinungen zeigt, insofern dort mitten im borealen Faunenelement die nur in den südlichen Regionen sonst heimischen Ammonitengeschlechter Phylloceras und Lytoceras auftreten, was ja umgekehrt auch keineswegs zu einer Verneinung der Selbständigkeit südlicherer Provinzen führen kann. Die russisch-boreale Faunenfacies kann daher gegenüber der mitteleuropäisch-mediterranen als gesichert gelten. Boreal heißt sie, weil der russische Faunentypus sich durch die ganze Nordpolarzone verfolgen läßt.

Was an russischen Elementen in der mitteleuropäischen Region vorhanden ist, erklärt sich durch eine Vermischung, die eintrat, als die große Doggertransgression die Verbindung mit dem russischen Becken hergestellt hatte. So dringen mit dem Oxford Cardioceren bei uns ein, die sogar mit der im wesentlichen mediterranen Gattung Phylloceras sich in den Karpathen begegnen, aber offenbar nicht überall gleich

heimisch wurden, da sie in Norddeutschland und im westschweizer Jura, nicht aber im schwäbisch-fränkischen (wenigstens nicht der russische Typus) auftreten. Im oberen Oxford und Kimeridge verliert sich dieser Einfluß wieder, koralligene Bildungen stellen sich zahlreicher ein und umgekehrt dringen mediterrane Typen (Aspidoceren und Oppelien) in das Herz der russischen Region vor. Im obersten Malm hat sich nach Haug Europa in zwei Hauptprovinzen geschieden, in die mit Virgatiten bis zur Oder vordringende russisch-boreale, welche nördlich bis England und von da bis Boulogne sur Mer hinzieht, und eine westliche, Norddeutschland zwischen Elbe und Rhein und Frankreich mit Ausnahme des Rhonegebietes und des genannten Nordfleckens umfaßt und nach Haug durch Pachyceras charakterisiert ist. Daß Pachyceras auch einmal im russischen Gouvernement Simbirsk vorkommt, ändert nichts an der Existenz derartiger allgemeinerer Unterschiede und man kann nur wiederholt darauf hinweisen, daß die Charakterisierung und Abgrenzung solcher Provinzen eben nicht durch ein einfaches statistisches Verfahren erreichbar ist. Es könnte sein, daß eine genaue Registrierung der Verteilung der Arten und vieler Gattungen ebenfalls tiergeographische Unterschiede ergäbe, aber bei dem nicht überall gleich vollständigen Material wären das Trugschlüsse; vielmehr bedarf es einer gewissen Feinfühligkeit, um Eingewandertes von Einheimischem zu unterscheiden und die Fäden des Gewebes ihrer ganzen Länge nach zu verfolgen, die der Statistiker doch jeweils nur im Querschnitt sieht. Jedenfalls läßt sich das eine sagen, daß innerhalb des mitteleuropäisch-mediterranen, wie auch des russisch-borealen Faunengebietes wieder spezielle, in den einzelnen Stufen schwankende Unterschiede tiergeographischer Art vorhanden sind (z. B. das Fehlen der Virgatiten im Petschoraland).

Wir unterscheiden außer dem mitteleuropäisch-mediterran-kaukasischen und dem russisch-boralen Reich nach Osten ein indisch-malayisch-äthiopisches. Eine gewisse Uebereinstimmung zeigt sich mit dem Mediterrangebiet, das als westlicher Teil der Tethys Eurasiens gewiß ähnliche Lebensbedingungen geboten hat; aber auch russische Einflüsse (Aucellen) sind vorhanden, was die große Nähe gegen Nordwesten begreiflich macht; doch ist in dieser Richtung eine Meeresverbindung noch nicht direkt nachgewiesen. Die mediterrane Adnether Facies der liassischen Cephalopodenkalke der Alpen hat mit der himalayischen sehr große Aehnlichkeit und im Sundaarchipel treten die südalpinen grauen Kalke des Lias mit zum Teil identischen Formen auf. Der Dogger Balutschistans, sowie der von Kutch und der von Niederländisch-Indien sind teilweise faunistisch mit dem mitteleuropäischen identisch, zeigen aber auch eigene Züge; jedoch erst im Malm ist die Differenz am größten. Die Unterschiede sind teils absolute, indem Gattungen, wie Simoceras, gewisse Oppelien und Haploceren fehlen; dafür aber auftreten: Simbirskites (auch russisch), Paraboliceras, Gruppe des Hecticoceras Kobelli, Blanfordia, Phylloceras strigile-Gruppe, Oxfordmacrocephalen und geradezu massenhaft Belemnites Gerardi und dicoelus (bicanaliculate Formen), die in Europa nur stellenweise und untergeordnet erscheinen; sie sind gegenüber dem europäisch-kaukasischen Reich zum Teil ganz neu und eigenartig, zum Teil herrscht ein gewisses Gegenseitigkeitsverhältnis. Auch einige Muscheln sind für das indisch-malayische Reich charakteristisch. Australien und Neuseeland dürften zunächst hier anzugliedern sein, ebenso der ursprünglich zwar für sehr europäisch ausgegebene, doch aber überwiegend äthiopisch-himalayische Faunenkomplex von Kutch an der Indusmündung. Mit einer gewissen und, je länger man sie studiert, um so deutlicher in Erscheinung tretenden Selbständigkeit gliedert sich der ostafrikanisch-madagassische Jura als Provinz hier an. Er zeigt neben mehreren indischen Typen (Oxfordmacrocephalen, Phylloceras der strigile-Gruppe, Perisphincten, dicoele Belemniten) auch recht viel Eigenartiges. So schon im Lias von Madagaskar Bouléiceras, im Dogger Ostafrikas eine eigene Peltocerasform, im Malm gewisse Perisphincten; ein Unterschied zur himalajischen Region ist das Fehlen der Aucellen, das Fehlen von Simbirskites, Paraboliceras und einigen anderen dort häufigeren Formen. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß letzteres mit dem frühen Rückzug des Malmmeeres aus Ostafrika und der schlechten Entwickelung des Tithon auf Madagaskar in Zusammenhang steht. Es zeigen sich aber auch starke Anklänge an Portugal, die nicht über Syrien und nicht über Kutch eingewandert sind, so daß die Vermutung nicht ganz von der Hand zu weisen ist, es möchte sich mit der Zeit nordwestwärts durch den afrikanischen Kontinent eine Verbindung ergeben, zumal der Dogger Abessyniens auffallende Aehnlichkeit mit dem Französisch-Nordafrikas hat.

Das Jurameer Mexikos und der südamerikanischen Anden darf als weiteres eigenartiges, wenn auch vom mediterraneuropäischen, dem himalayischen (Streblites, Spiticeras, Aulacosphinctes) und der borealen Provinz gleicherweise mit beeinflußtes Reich angesprochen werden; es treten dort z. B. im Malm boreale, von Uhlig als solche bestrittene Ammoniten (Virgatites) auf, ebenso Aucellen in Mexiko, doch zeigt

sich auch Eigenartiges. So neben der reichen Entfaltung der Gattung Idoceras und vielen Ammonitenarten die Gattung Mazapilites oder das besondere Hervortreten von Durangites und Kossmatia; ferner „taucht eine wahre Flut von Formen der Gattung Streblites auf, näher verwandt mit den indischen als den europäischen Typen", während der in Europa so häufige Phylloceras spärlich vertreten ist. Schon der Lias der Südanden zeigt — analog dem Madagaskars — merkwürdige Faunenelemente, wie den in ganz Südamerika verbreiteten Pecten alatus und Lithotrochus, von denen ersterer bisher nur noch im spanischen Lias bekannt geworden ist, was die Tethysverbindung über den jetzigen Atlantik herüber noch präziser andeutet, als es das Auftreten mitteleuropäischer bezw. mediterraner Arten an und für sich schon tut. Auch in Südamerika selbst, ebenso wie in Mexiko bedeutet der Malm, insbesondere gegen die Unterkreide hin, die eigentlich gar nicht getrennt davon zu behandeln ist, den Höhepunkt der Faunendifferenzierung gegenüber den anderen Reichen. „Das mediterrane (bezw. mitteleuropäische) Element scheint vorzugsweise im Lias und Dogger und später wieder im Neokom, das himalayische besonders im Kimeridge, Tithon und der Berriasstufe eingedrungen zu sein" (Uhlig).

Uhlig erwägt die Möglichkeit, ob nicht der erst mangelhaft bekannte japanische Jura ein eigenes, dem himalajischen äquivalentes Reich repräsentiert, dessen Hauptverbreitung dann in das Areal des großen Ozeans fiele. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß trotz der räumlichen Nähe engere Beziehungen zu dem borealen Reich bis jetzt nicht vorliegen; ferner tritt ein Anklang an die Tethys und keineswegs an deren nächstliegenden, den himalayischen Teil, hervor und die in Japan nachgewiesenen Korallenkalke bilden ebenfalls einen starken Gegensatz zu den beiden genannten Regionen. Doch bleibt wegen mangelnder Kenntnis die tiergeographische Stellung des japanischen Jura zunächst noch ganz unentschieden, ebenso die des neuseeländischen und australischen.

8. **Klima.** Daß im Jura ein einheitlicheres und in den Polarregionen wesentlich wärmeres Klima herrschte, vielleicht durchweg wärmer als heute in unserer Zone, ist nicht zweifelhaft. Gleichwohl müssen Klimazonen existiert haben, denn die Erde wird als Kugel von der Sonne unter allen Umständen verschiedenartig bestrahlt. Der Unterschied gegen heute kann also nur darin beruhen, daß durch tellurische Faktoren und Zustände die primären solaren Erwärmungsverhältnisse irgendwie ausgeglichen wurden und ferner, daß mit veränderter Polstellung auch der Verlauf der Zonen und die Wärmemenge, die sie während des Jahres erhielten, anders gestaltet war. Von diesen Zusammenhängen und Ursachen wissen wir aber noch nichts Bestimmtes und so kann es sich hier nur um die Frage handeln: Lassen sich die angegebenen marinfaunistischen Einteilungen im Sinne von bestimmten Klimadifferenzen auf der Juraerde ausdeuten? Der frühere Neumayrsche Versuch in dieser Richtung ist heute überholt; von seinen Aufstellungen ist nur der eigenartige Charakter der Borealzone geblieben, die — immer unter Beachtung der oben hervorgehobenen allgemeinen Einschränkungen — allen anderen Juraprovinzen bezw. Reichen als Gesamtheit gegenübersteht, so daß man mit Haug und Uhlig diese letzteren einerseits, jene andererseits als Einheit einander gegenüberstellen kann. Wir bekommen so zwei große, im wesentlichen den heutigen Breiten parallel verlaufende Zonen: die nordsibirisch-russisch-nordwestamerikanisch-boreale und einen breiten äquatorialen Gürtel mit dem mitteleuropäisch-mediterranen, indisch-äthiopisch-malayischen, mexikanisch-südamerikanischen Jura und deren Appendices. Wir könnten analog dem heutigen Breitenverlauf annehmen, daß die damalige gemäßigte Zone sich hinsichtlich der Lebensmöglichkeiten von der tropischen Zone relativ weniger unterschied, als jene von der polaren, so daß sich bei der noch hinzukommenden Ausgeglichenheit die tropische und die gemäßigte in ihrer Fauna mehr gleichen als die polare Zone ihnen. Gleichwohl will es scheinen, als ob sich der große, dem russisch-borealen gegenüberstehende Hauptgürtel selbst wieder in zwei mehr oder minder parallele gliedern ließe, die zwar im ganzen stark ineinander verschwimmen, aber doch schwach markiert durchschimmern. Denn der indische Jura mit dem äthiopischen liegt im ganzen südlicher als der mitteleuropäisch-mediterrane und beide Gruppen sind sehr verschieden. Dagegen liegt in Amerika das Verhältnis nicht so einfach, weil sich das Meer nicht ostwestlich, sondern nordsüdlich erstreckt; dennoch ist die Beeinflussung des südandinen Jura durch himalayische und südlichere europäische Elemente (Spanien) größer als die des mexikanischen Jura, der mehr mitteleuropäisch und boreal beeinflußt scheint, so daß sich auch hier ein gewisser Unterschied zwischen Norden und Süden bemerkbar macht.

Insofern könnte man also an eine den heutigen Breiten im wesentlichen parallele Zonengliederung denken und die dagegen sprechenden Momente erklären durch Strömungen und durch die Tatsache, daß bei einem im ganzen ausgeglicheneren Klima auch der Austausch der Faunen universeller war, zumal Marinfaunen vom Klima der Erdoberfläche abhängiger sind als die Faunen und Floren des Landes, wie die Verbreitung der gleichen Marinfauna längs der Küste Westamerikas beweist. Die Bestätigung dieser Auffassung liegt aber, wie Uhlig schon betonte, im notial-antarktischen Gebiet, wo bei der großen Ausdehnung dieses noch unerforschten Raumes jenseits des 50.° südlicher Breite genug Spielraum für eine weitere, vielleicht der borealen verwandte Fauna bliebe. Daß eine etwaige antarktische Fauna mit der arktischen gemeinsame Züge — wenn auch größtenteils rein konvergente — aufweisen müßte, ist ja von vornherein wahrscheinlich und so könnten vielleicht die im Jura der südamerikanischen Anden auf-

tretenden „borealen Virgatiten", über deren Formzugehörigkeit ja noch keine Einigkeit herrscht, solche Ausläufer der antarktischen Konvergenzfauna sein, ebenso wie die Aucellen im Jura Neuseelands. Daß diese möglicherweise von Süden gekommen sind, dafür könnte ihr Fehlen im Jura Ostafrikas und Madagaskars als Wahrscheinlichkeitsbeweis ins Feld geführt werden, der ja nach S. durch Land abgeschlossen war. Einen weiteren Wahrscheinlichkeitsbeweis für eine selbständige antarktische Fauna sieht Uhlig im Auftreten der eigenartigen unterkretazischen Trigonienfauna Südafrikas und der Südanden, deren Entstehung sich natürlich schon im Jura vorbereitet haben muß.

Zur Ueberprüfung der Frage stehen aber auch noch die Landpflanzen und Faunen zur Verfügung, die natürlich feiner auf Klimadifferenzen reagieren müssen als die Marintiere. Allerdings sind auch sie über die ganze Erde hin recht gleichartig und daher ist es um so bedeutungsvoller, daß Gothan an angeblich jurassischen Abietineenhölzern von König-Karlsland und Spitzbergen Jahresringbildungen nachgewiesen hat, die sich an jurassischen Hölzern südlicherer Regionen nicht finden und sich auch an einem triassischen Araucarienholz Spitzbergens nicht erkennen ließen. Ferner dominieren nach Gothan in den genannten beiden Gegenden die Abietineen, die Araucarien fehlen. Das würde allerdings deutlich für eine klimatische Differenzierung im Jura sprechen, wenn nicht das Alter der von Gothan untersuchten Pflanzenreste scharfen Widerspruch gefunden hätte, indem Burckhardt die Einreihung des betreffenden Vorkommens in den Jura aus tektonischen Gründen bestreitet und auf den auch von Gothan selbst betonten Anklang der Hölzer an solche des Tertiärs hinweist. Die Frage ist also zurzeit unentschieden. Handlirsch teilt mit, daß die durchschnittliche Größe des Insektenflügels im unteren Jura weit geringer war, als im mittleren und oberen, und schließt daraus auf eine Wärmezunahme gegenüber dem Lias; das sagt uns aber nichts über Klimazonen. So bleibt also bis jetzt nur der große Unterschied zwischen borealer und äquatorialer Juraentwickelung übrig, der angesichts der relativ geringen Kalkbildung bei Organismen und Sedimenten und dem Zurücktreten der Korallenriffe im Norden als ein klimatisches angesprochen werden darf, wenn auch die absoluten Temperaturdifferenzen auf der Juraerde durchschnittlich geringer waren und infolge davon die Aehnlichkeit der Meeresfaunen und Landfloren größer als etwa heutzutage.

Literatur. ***E. Haug,*** *Traité de Géologie. Bd. II: Système jurassique, S. 929 bis 1152. Paris 1907. Einzige und vielseitigste moderne Zusammenfassung der Stratigraphie, Geographie usw. der Juraformation. — Tiergeographisch, paläoklimatologisch und paläogeographisch wichtige Abhandlungen:* ***V. Uhlig,*** *Die marinen Reiche des Jura und der Unterkreide. Mitt. d. geolog. Ges. Wien, Bd.* 3, *1912, S. 329 bis 448. Mit tiergeographischer Karte. —* ***Derselbe.*** *Die Fauna der Spitischiefer des Himalaya, ihr Alter und ihre Weltstellung. Denkschr. d. Königl. Akad. d. Wissensch. in Wien 1910, Bd.* 85, *S. 531. —* ***M. Neumayr.*** *Die geographische Verbreitung der Juraformation. Denkschr. d. Königl. Akad. d. Wissensch. in Wien 1883, Bd.* 47, *S. 277 bis 310. Ueber klimatische Zonen während der Jura- und Kreidezeit, ibid. 1885, Bd.* 50, *S. 57 bis 142. Mit paläogeographischen und klimatischen Karten. —* ***J. F. Pompeckj.*** *Die Juraablagerungen zwischen Regensburg und Regenstauf. Geognost. Jahreshefte, Jahrg. 14, S. 139 bis 220. München 1901. —* ***Derselbe,*** *Ueber Aucellen und aucellenähnliche Formen. Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beilageband* 14, *1901, S. 319. Mit Karte. Siehe diesen Autor auch unter Kleinasien. — Als Beispiele rein stratigraphischer Gliederung des Jura nach Fossilien und Fazies:* ***F. A. Quenstedt,*** *Der Jura. Tübingen 1858. —* ***L. Reuter,*** *Die Ausbildung des oberen braunen Jura im nördlichen Teile der fränkischen Alb. Geognost. Jahreshefte, Jahrg. 20. München 1907 (1908). —* ***Th. Schneid,*** *Die Geologie der fränkischen Alb zwischen Eichstätt und Neuburg, ibid., Jahrg. 27, 1914. — Rein geologisch und biologisch-stratigraphisch sind:* ***W. Delhaes und H. Gerth,*** *Geologische Beschreibung des Kettenjura zwischen Reigoldswil und Solothurn. Geolog. u. Paläont. Abhandl., N. F., Bd.* 11. *Jena 1912. —* ***E. Fischer,*** *Geologische Untersuchung des Lochengebietes bei Balingen, ibid., 1913. —* ***J. Walther,*** *Die Fauna der Solnhofener Plattenkalke. Festschrift für Haeckel. Jena 1904. —* ***A. Rothpletz,*** *Ueber Einbettung der Ammoniten in die Solnhofener Schichten. Abh. d. Bayr. Akad. d. Wiss. in München, Bd.* 24, *1909, S. 313.*

Ferner eine Auswahl der wichtigeren Faunen- (meist Ammoniten-) Monographien zur Charakterisierung der einzelnen tiergeographischen Reiche und Provinzen:

a) Mittel- und Westeuropa: ***E. Dumortier,*** *Études paléontologiques sur les dépôts jurassiques du Bassin du Rhône. Lias. Paris 1864 bis 1874. —* ***S. S. Buckman,*** *Monograph of the Inferior oolite Ammonites of the British Islands. Palaeontographical Society. London 1890 bis 1899. —* ***P. de Loriol,*** *Monographie paléontologique et géologique des étages supér d. l. formation jurassique de Boulogne sur Mer. Mém. Soc. Physique et d'Hist. Nat. de Genève. Paris 1874. Von demselben Autor eine Fülle stratigraphischer Faunenbeschreibungen aus dem schweizerischen und französischen Dogger und Malm, meist in den Abhandlungen der Schweizer Paläontol. Gesellschaft Genf (der letzten 40 Jahre). —* ***E. W. Benecke,*** *Die Versteinerungen der Eisenerzformation von Deutsch-Lothringen und Luxemburg (Text und Atlas). Abhandl. z. geolog. Spezialkarte von Elaß-Lothringen. N. F. Heft VI. Straßburg 1905. —* ***F. A. Quenstedt,*** *Die Ammoniten des schwäbischen Jura. Stuttgart 1885 bis 1888. —* ***K. Sieberer,*** *Die Pleurotomarien des schwäbischen Jura. Palaeontographica, Bd.* 54, *1907. —* ***H. Haas,*** *Monographie des Brachiopodes rhétiens et jurassiques des Alpes Vaudoisses etc. Mém. Soc. Paléontol. Suisse, Vol.* 14, *1887; Vol.* 18, *1891. —* ***F. Koby,*** *Monographie des Polypiers jurassiques, ibid., Bd.* 7 *bis* 16, *1880 bis 1889, Suppl. Bd.* 21, *1894. —* ***W. H. Hudleston,*** *Monograph of the Inferior Oolite Gasteropoda. Palaeontographical Society. London 1887 bis 1896. —* ***C. Struckmann,*** *Der obere Jura der Umgegend von Hannover.*

Hannover 1878. — **W. Wetzel,** *Faunistische und stratigraphische Untersuchungen der Parkinsonischichten des Teutoburger Waldes bei Bielefeld. Palaeontographica, Bd.* 58, *1911.* — **H. Salfeld,** *Beiträge zur Kenntnis jurrass. Pflanzenreste aus Norddeutschland. Palaeontographica, Bd.* 56. *Stuttgart 1909.* — **P. Choffat,** *Faune jurassique du Portugal. Commission géologique du Portugal. Lisbonne 1880, 1893.*

b) Alpin-mediterranes Gebiet: **F. Wähner,** *Beiträge zur Kenntnis des unteren Lias der nördlichen Alpen. Beitr. z. Geol. u. Paläont. Oesterr.-Ungarns u. d. Orients, Bd.* 3, *1883; Bd.* 4, *1884; Bd.* 5, *1885; Bd.* 8, *1890; Bd.* 9, *1894; Bd.* 11, *1897.* — **M. Vacek,** *Die Fauna der Oolithe von Cap S. Vigilio usw. Abhandl. k. geol. Reichsanstalt Wien, Bd.* 12, *1886.* — **G. Gemmellaro,** *Sopra alcune faune giurese e liassiche della Sizilia. Palermo 1872 bis 1882.* — **K. A. Zittel,** *Die Cephalopoden der Stramberger Schichten. Stuttgart 1868. Supplement: Die Gastropoden. Kassel 1873.* — **G. Boehm,** *Die Bivalven, ibid., 1883.* — **M. Ogilvie,** *Die Korallen, ibid., 1896/97.*

c) Rußland und Borealregion: **K. Boden,** *Die Fauna des unteren Oxford von Popilany in Litauen. Geolog. u. Paläont. Abh. N. F., Bd* 10. *Jena 1911.* — **S. Nikitin,** *Allgemeine geolog. Karte von Rußland. Blatt 56, 71. Mém. Comité géologique. St. Petersburg. Vol.* 1, *1884; Vol.* 2, *1885.* — **J. F. Pompeckj,** *Jurassic fauna of Cape Flora, Franz-Josefsland, in: Scient. Results of the Norwegian North-Polar-Expedition, 1893 bis 1896.* — **Derselbe,** *Jurafossilien aus Alaska. Verh. K. Russ. Min. Ges. St. Petersburg, Bd.* 38, *1900, S. 239.*

d) Mexiko: **C. Burckhardt,** *Faunes jurassiques et crétaciques de San Pedro del Gallo. Bolet. Instituto geolog. de Mexiko, No. 29, 1912.* — **Derselbe,** *La Faune jurassique de Mazapil, ibid., No. 23, 1906.*

e) Südamerika: **A. Steuer,** *Argentinische Juraablagerungen. Paläontol. Abh., N. F., Bd.* 3. *Jena 1897.* — **A. Tornquist,** *Der Dogger am Espinazitopaß usw., ibid., N. F., Bd.* 4, *1898.* — **C. Burckhardt,** *Beiträge zur Kenntnis der Jura- und Kreideformation der Cordillere. Palaeontographica, Bd.* 50. *Stuttgart 1903.* — *Ferner zahlreiche Abhandlungen von* **G. Steinmann** *und seinen Mitarbeitern im Neuen Jahrbuch für Mineralogie usw. und dessen Beilagebänden seit 1880.*

f) Ostafrika und Madagaskar: **E. Dacqué,** *Dogger und Malm aus Ostafrika. Beitr. z. Geol. u. Paläont. Oesterr.-Ungarns u. d. Orients, Bd.* 23. *Wien 1910.* — **Derselbe,** *Beiträge zur Geologie des Somalilandes, ibid., Bd.* 17, *1905.* — **P. Lemoine,** *Ammonites du Jurassique supér. d'Analalava (Madagascar). Annales de Paléontologie, Bd.* 5 *u.* 6, *1910 bis 1911.* — **A. Thevenin,** *Fossiles liasiques de Madagascar, ibid. Bd.* 3, *1908.*

g) Indien, Niederländisch-Indien: **W. Waagen,** *Faune jurassique of Kutch. Mem. geol. Survey of India. Calcutta 1873.* — **V. Uhlig,** *The Fauna of the Spitishales, ibid., 1903, 1910.* — **F. Noetling,** *The Fauna of the Kellaways of Mazár Drick (Balutschistan), ibid., 1895.* — **G. Boehm,** *Beiträge zur Geologie von Niederländisch-Indien. Palaeontographica, Suppl.* 4. *Stuttgart 190[illegible] und 1912.* — **Derselbe,** *Unteres Callovien und Coronatenschichten zwischen Mc. Cluergolf und Geelvink-Bai. „Nova Guinea", Vol.* 6. *Leiden 1912.*

h) Kleinasien, Balkan: **J. F. Pompeckj,** *Paläontologische und stratigraphische Notizen aus Anatolien. Zeitschr. deutsch. geol. Ges., Bd.* 49, *S. 713, 1897 (mit paläogeogr. Karte).* — **L. Krumbeck,** *Die Brachiopoden- und Moluskenfauna des Glandarienkalkes (Libanon). Beitr. z. Geol. u. Paläont. Oesterr.-Ungarns u. d. Orients, Bd.* 18, *1904.* — **J. Simionescu,** *Studii geologice zi palaeontologice din Dobrogea. Academia Română Bukarest, No. 21, 1907; No. 25, 1910.* — **C. Renz,** *Ueber die mesozoische Formationsgruppe der südwestlichen Balkanhalbinsel. Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. Beilageband* 21, *S. 213, 1905.*

E. Dacqué.

Jussieu

Antoine Laurent de.

Geboren am 12. April 1748 in Lyon, studierte Medizin und wurde 1770 Professor der Botanik zu Paris, eine Stellung, die er bis 1785 bekleidete. 1773 wurde er zum Mitglied der Akademie erwählt, und 1777 erfolgte seine Ernennung zum Direktor des Botanischen Gartens. 1790 wurde er Mitglied der Municipalität und bis 1792 mit der Verwaltung der Hospitäler beauftragt. Die Gründung der „Annales du Museum" im Jahre 1802 veranlaßten ihn, sich wieder botanischen Studien zu widmen. Er starb am 17. September 1836 in Paris. Er nimmt in der Geschichte der Bestrebungen um ein natürliches System der Pflanzen einen der ehrenvollsten Plätze ein. Er begründete die von Linné und seinem Onkel B e r n a r d d e J u s s i e u nur benannten, aber nicht durch Merkmale charakterisierten, Gattungsgruppen oder Familien als systematische Einheiten, indem er die gemeinsamen Merkmale heraushob und diese zu treffenden Familiendiagnosen zusammenfaßte. Auch eine Einteilung des ganzen Systems in größere, stufenweise untergeordnete Gruppen versuchte er, allerdings nur mit geringem Erfolge. Von seinen Werken seien erwähnt die „Genera plantarum" (Paris 1789), worin er das von seinem Onkel B e r n a r d d e J u s s i e u 1759 aufgestellte System veröffentlichte, und eine große Zahl von Einzeluntersuchungen in den Mémoires et Annales du Muséum.

Literatur. Brongniart, *„Notice historique" in Annales des sci. natur. VII, 1837.*

W. Ruhland.

Juveniles Wasser.

Als j u v e n i l hat man Wasser bezeichnet, welches direkt aus vulkanischen Herden stammen sollte, als v a d o s hingegen Wasser, welches von der Erdoberfläche ins Innere eingedrungen ist. Es ist fraglich, ob es heute überhaupt juveniles Wasser gibt. Vgl. die Artikel „G r u n d w a s s e r", „Q u e l l e n" und „V u l k a n i s m u s".

K.

Kabelerscheinungen.

1. Kabel, Leitungen und verwandte Gebilde. 2. Die Leitungskonstanten. 3. Das elektromagnetische Feld. 4. Wanderwellen auf einer verlustfreien Leitung. a) Das Feld einer Wanderwelle. b) Der Wellenwiderstand. c) Ausbreitung einer aufgehäuften Ladung. d) Einschalten einer Leitung. e) Stromunterbrechung. f) Reflexion der Wellen. g) Vielfache Reflexionen; Resonanz. h) Reflexionsfreier Uebergang. 5. Energieverluste; Dämpfung und Verzerrung der Wellen. 6. Verzerrungsfreie Leitung. 7. Allgemeiner Fall.

1. Kabel, Leitungen und verwandte Gebilde. Zur Uebertragung des elektrischen Stromes auf größere Entfernung hat man zuerst nur frei geführte, isoliert aufgehängte Drähte aus Eisen oder Kupfer verwendet. Ein solches Drahtpaar, von dem der eine Draht zur Hinleitung, der andere zur Rückleitung des Stromes dient, stellt das Urbild einer elektrischen „Doppelleitung" dar. Im Jahre 1838 zeigte Steinheil, daß der eine Draht entbehrt werden kann, indem man die Erde als Rückleitung benutzt. So entstand die „Einfachleitung", die heute noch in der Telegraphie vorwiegend verwendet wird. Da alle diese „Frei- oder Luftleitungen" durch Sturm und andere Witterungseinflüsse beschädigt werden können und auch zur Ueberbrückung breiter Gewässer nicht geeignet sind, ist man schon frühzeitig dazu gelangt (Jacobi 1842, Werner Siemens 1847), die Drähte mit einer Isolierhülle zu umkleiden und sie in die Erde oder auf den Boden von Gewässern zu legen. Eine derartige Leitung nennt man ein „Kabel". Die wichtigsten heute vorzugsweise verwendeten Arten der Kabel sind die folgenden:

a) Telegraphen-Erdkabel. Sie besitzen um den Leiter eine Isolierhülle aus Guttapercha, Gummi oder getränktem Faserstoff oder Papier. Meistens werden mehrere solcher „Adern" miteinander verseilt. Das Ganze erhält zum Schutz gegen mechanische Beschädigung der Isolation eine Bewehrung (spiralige Umwickelung) aus Eisendrähten oder Eisenbändern. Besteht die Isolation aus hygroskopischem Stoff (Faserstoff, Papier), so versieht man das Kabel vor der Bewehrung zunächst mit einem nahtlosen Bleimantel zum Schutze gegen Durchfeuchtung.

b) Telegraphen-Unterwasserkabel (Seekabel). Bei ihnen wird zur Isolation ausschließlich Guttapercha verwandt, die auch unter Wasser ihre ausgezeichnete Isolierfähigkeit behält und dem gewaltigen Wasserdruck am Boden der Ozeane widersteht. Ueber die Isolierhülle legt man ein Polster aus gegerbter Jute; auf dieses wird die Bewehrung aus Stahldrähten aufgewickelt; darüber kommt noch eine Juteschicht, die mit Asphalt getränkt wird. Die Bewehrung hat bei diesen Kabeln vor allem den Zweck, ihnen die nötige Zerreißfestigkeit zu geben, damit sie dem starken Zuge widerstehen können, der bei ihrer Verlegung auftritt. Dieser Zug ist, wie Werner Siemens zuerst gezeigt hat,[1]) angenähert gleich dem Gewichte eines im Wasser senkrecht bis zum Boden hinabhängenden Kabelstückes (häufig 1 bis 3 t). In den flacheren Küstengewässern soll die Bewehrung das Kabel auch gegen mechanische Beschädigung durch den Wellengang, durch Schiffsanker und Schleppnetze schützen und wird dort dementsprechend stärker ausgeführt. Außerdem versieht man die Kabelader hier noch mit einer dichten Bewickelung aus Messingband zum Schutze gegen Bohrwürmer (Teredos), die die Guttapercha angreifen. Vgl. den Artikel „Telegraphie".

c) Fernsprechkabel. Diese Kabel enthalten meistens eine große Anzahl von Doppelleitungen. Die beiden Drähte einer jeden Doppelleitung sind zur Vermeidung von Induktionswirkungen zwischen ver-

[1]) Ber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1874.

Nr.	Art der Leitung	R Ohm/km	G Mikrosiemens/km (n=1000)	L Henry/km	C Mikrofarad/km	w km/sec	Z Ohm	$\beta . 10^3$ km^{-1}	$\alpha . 10^3$ km^{-1}
1	Freileitung aus 8 mm stark. Kupferdrähten (Starkstromleitung)	0,7	0,1	0,00166	0,00710	291 000	484	0,747	0,699
2	Freileitung aus 4 mm stark. Bronzedrähten (Fernsprechleitung)	3,2	0,5	0,00194	0,00603	292 000	566	2,97	2,69
3	Freileitung aus 2 mm stark. Bronzedrähten (Fernsprechleitung)	12,8	0,5	0,00222	0,00524	292 000	651	9,99	9,67
4	Starkstromkabel mit Kupferleitern von 50 qmm Querschnitt	0,7	30	0,0004	0,20	112 000	45	8,45	7,11
5	Fernsprechkabel mit 0,8 mm starken Kupferdrähten .	70	1	0,0007	0,036	199 000	139	251	251
6	Fernsprechkabel mit 1,2 mm starken Kupferdrähten .	31	2,5	0,0007	0,044	180 000	126	123,2	122,8
7	Dasselbe Kabel mit einer Eisendrahtbespinnung um die Leiter	31	2,5	0,0090	0,044	50 000	452	34,9	33,7
8	Wie Nr. 6, jedoch mit Pupinspulen ausgerüstet (wegen Nr. 7 u. 8 vgl. d. Artikel „Telephonie") .	31,6	2,5	0,0250	0,044	30 100	754	21,9	20,0
9	Telegraphenkabel m. Guttaperchaisolation; Leiterquerschnitt 2,5 qmm; Rückleitung durch die Erde	7	100	0,0025	0,25	40 000	100	40	30

schiedenen Sprechstromkreisen miteinander verdrillt. Die Isolierhülle besteht aus gut getrocknetem Papier, das lose (d. h. unter Bildung von Lufträumen) um die Drähte gewickelt ist. Da das Papier nur im trockenen Zustande gut isoliert, werden diese Kabel stets mit einem nahtlosen Bleimantel umpreßt. Vgl. den Artikel „Telephonie".

d) Starkstromkabel. Als Isolation wird bei ihnen heute nur noch Papier verwendet, das fest um die Leiter gewickelt, hierauf gut getrocknet und endlich mit einer Mischung aus Harz und Oel durchtränkt wird. Eine solche Schicht widersteht bei geeigneter Herstellung sehr hohen Spannungen. Sie muß gleichfalls durch einen Bleimantel vor der Durchfeuchtung geschützt werden. Die Bewehrung der Starkstromkabel besteht zumeist aus zwei Lagen Eisenband, die in entgegengesetzten Richtungen spiralig aufgewickelt sind. Vgl. C. Baur, Das elektrische Kabel, Berlin 1910.

Die hier aufgeführten Kabelarten stellen nur die Haupttypen dar. Im einzelnen wechselt die Ausführung eines Kabels fast von Fall zu Fall, indem sie dem gerade vorliegenden Verwendungszweck so gut wie möglich angepaßt wird.

In bezug auf die elektrischen Vorgänge verhalten sich Kabel und Freileitungen völlig gleichartig. Wenn daher im folgenden allgemein von „Kabeln" oder „Leitungen" gesprochen wird, so soll mit diesen Worten nicht der besondere, engere Begriff des gerade gewählten Ausdrucks gemeint sein, sondern der Sammelbegriff der elektrischen Leitung. Unter diesen fallen hinsichtlich der elektrischen Vorgänge auch noch einige andere Leitergebilde, z. B. die Wickelungen von Spulen in elektrischen Maschinen, Transformatoren und Apparaten. Das allen diesen Gebilden Gemeinsame soll jetzt besprochen werden.

2. Die Leitungskonstanten. Die elektrischen Eigenschaften einer Leitung werden durch ihre Länge und durch vier Größen bestimmt, die der Länge proportional sind. Man bezieht diese Größen daher zweckmäßig auf die Längeneinheit und nennt sie dann die „Leitungskonstanten". Es sind:

a) Der Ohmsche Widerstand R. Darunter ist der Widerstand der Hin- und

Rückleitung zusammen, und zwar für die Einheit (1 km) der Leitungslänge (nicht Drahtlänge) gemeint.

b) Die Ableitung G. Es ist im allgemeinen nicht möglich, Hin- und Rückleitung vollkommen voneinander zu isolieren. Ebenso wie eine unvollkommene Isolation wirken die dielektrischen Energieverluste. Den auf die Einheit der Leitungslänge bezogenen Leitwert der Isolierhülle (= dem reziproken Werte des Isolationswiderstandes) nennt man die Ableitung.

c) Die Selbstinduktivität L bezieht sich auf die aus der Hin- und Rückleitung gebildete Stromschleife, und zwar auch auf die Einheit der Schleifenlänge.

d) Die Kapazität C. Im Betriebe besteht zwischen der Hin- und Rückleitung eine Spannung. Die beiden Leiter verhalten sich wie die Belegungen eines Kondensators und nehmen somit gleich große elektrische Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen an. Die Ladung ist der Spannung proportional; der Proportionalitätsfaktor ist die Kapazität der Leitung.

In der vorstehenden Tabelle sind die Konstanten für einige typische Vertreter der wichtigsten Leitungsarten zusammengestellt; daneben enthält die Tabelle einige andere Größen, deren Bedeutung noch erläutert werden soll.

Bezüglich der Ableitung G ist zu bemerken, daß sie bei Kabeln überwiegend von den dielektrischen Energieverlusten herrührt. Der entsprechende Leitwert (vgl. den Artikel „Wechselströme") hängt von der Frequenz ab, mit der das elektrische Feld wechselt. In der Tabelle ist der für n = 1000 Perioden gültige Wert eingesetzt; in dieser Größenordnung liegt in den meisten praktischen Fällen die Frequenz der elektrischen Vorgänge, bei denen die Ableitung eine Rolle spielt (Fernsprechströme, freie Schwingungen).

Da die elektrischen Eigenschaften einer Leitung ihrer Länge proportional sind, hat man einem kurzen Leitungsstückchen von der Länge $\triangle$ den Widerstand $R\triangle$, die Ableitung $G\triangle$, die Selbstinduktivität $L\triangle$ und die Kapazität $C\triangle$ zuzuschreiben. Wenn $\triangle$ genügend klein ist, darf man sich diese Größen in Widerständen, Spulen und Kondensatoren zusammengefaßt denken und erhält somit das in Figur 1 dargestellte allgemeine Schema einer Leitung.

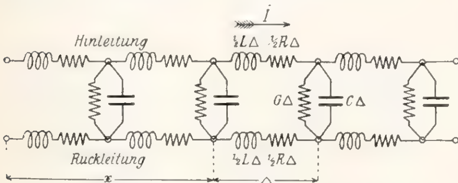


Fig. 1. Allgemeines Schema einer elektrischen Leitung oder eines Kabels.

Drückt man an Hand dieses Schemas die Spannung V (zwischen Hin- und Rückleitung) am Ende eines Leitungselements durch die Spannung am Anfang des Elements aus, so erhält man die Gleichung

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = RI + L\frac{\partial I}{\partial t} \quad . \ . \ . \ . \ (1)$$

Darin bedeutet I den in dem Element fließenden Strom; t ist die laufende Zeit, x der Abstand des Elements von einem beliebigen festen Punkte auf der Leitung; als solchen wird man im allgemeinen zweckmäßig den Leitungsanfang wählen.

Eine zweite Beziehung erhält man aus der Bedingung, daß der Ueberschuß des in das Element eintretenden Stromes über den Strom, der in das folgende Element übertritt, gleich sein muß der Summe des Leitungs- und Verschiebungsstromes im Dielektrikum; die Beziehung lautet:

$$-\frac{\partial I}{\partial x} = GV + C\frac{\partial V}{\partial t} \quad . \ . \ . \ . \ (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) sind die Differentialgleichungen der Strom- und Spannungsverteilung in einer elektrischen Leitung. Durch Elimination des Stromes oder der Spannung aus ihnen ergibt sich für die noch verbleibende Veränderliche (hier mit Φ bezeichnet) eine Differentialgleichung von der Form:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = GR\Phi + (GL + CR)\frac{\partial \Phi}{\partial t} + LC\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \ . \ (3)$$

Die Untersuchung dieser sogenannten „Telegraphengleichung" ist der Gegenstand vieler z. T. sehr bedeutender mathematisch-physikalischen Arbeiten gewesen (W. Thomson, G. Kirchhoff, O. Heaviside, Lord Rayleigh, H. Poincaré, G. Mie u. a.). Ihren Ergebnissen kommt neben dem allgemeinen wissenschaftlichen Interesse eine große technische Bedeutung zu.

3. Das elektromagnetische Feld. Die Leitungskonstanten sind streng genommen zunächst nur für den Fall definiert, daß Strom und Spannung längs der ganzen Leitung denselben Wert haben. Die vorher gegebene Ableitung der Differentialgleichungen (1) und (2) schwebt daher eigentlich in der Luft. Eine strenge Betrachtung muß sich auf die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes stützen und von diesem Ausgangspunkte her untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen dem Begriff der Leitungskonstanten und damit den Gleichungen (1) bis (3) Geltung zukommt. Lord Rayleigh hat zuerst gezeigt, daß dies der Fall ist, wenn die Leitungslängen, auf denen merkliche Unterschiede in der Stromstärke und der Spannung vorkommen, beträchtlich größer sind,

als der Abstand der Hin- und Rückleitung. Außerdem muß bei rasch veränderlichen Vorgängen unter Umständen ein größerer Wert R des Leitungswiderstandes eingesetzt werden; nämlich stets dann, wenn sich der Strom auf dem Leiterquerschnitt anders verteilt, wie ein Gleichstrom.[1])

Aber selbst, wenn die vorstehende Bedingung nicht überall erfüllt ist, liefern die Gleichungen (1) und (2) doch eine wenigstens angenähert zutreffende Beschreibung der elektrischen Vorgänge, wie sich aus einer Untersuchung von G. Mie ergibt.

Unter der Rayleighschen Voraussetzung über die Strom- und Spannungsverteilung und bei vernachlässigbar kleinem Widerstande der Leiter hat das elektromagnetische Feld in dem dielektrischen Raume zwischen der Hin- und Rückleitung die folgende Beschaffenheit.

a) Die elektrischen und die magnetischen Feldlinien verlaufen vollständig in Querschnittsebenen. Die elektrischen Feldlinien entspringen sämtlich auf den positiven Ladungen auf der Oberfläche des einen Leiters und münden auf den negativen Ladungen auf der gegenüberliegenden Oberfläche des zweiten Leiters. Die magnetischen Feldlinien umschlingen den einen oder den anderen Leiter.

b) In jedem Querschnitte kann die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ von einem einwertigen Potential abgeleitet werden. Hieraus beruht die Möglichkeit, die Kapazität und die Ableitung einer Leitung auch bei räumlich veränderlicher Spannungsverteilung zu definieren.

Ist das Dielektrikum, wie bei vielen Kabeln, sowohl hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante ε als auch der Leitfähigkeit λ (gegebenenfalls des dielektrischen Verlustwinkels) homogen, so erhält man zwischen den Größen G und C außerdem die Beziehung

$$G = C\,\frac{4\pi c^2 \lambda}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

($c = 3.10^5$ km/Sek.)

c) In jedem Querschnitte läßt sich die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ von einem Vektorpotential ableiten. Daraus kann man die Berechtigung des Begriffes der Selbstinduktivität einer Leitung auch bei räumlich veränderlicher Stromverteilung erweisen.

d) Die Leiteroberflächen sind Aequipotentialflächen für beide Potentiale. Man kann daher den Nullpunkt beider in die Oberfläche des einen Drahtes legen. Tut man dies, so sind in dem ganzen Querschnitt die Beträge der beiden Potentiale einander proportional. Daraus kann man schließen, daß ihre Aequipotentiallinien zusammenfallen. Sie sind zugleich die magnetischen Feldlinien. Diese schneiden daher die elektrischen Feldlinien überall senkrecht. Dies gilt für beliebige Leiterformen, jedoch immer nur unter der (praktisch im allgemeinen erfüllten) Voraussetzung, daß der Ohmsche Widerstand so klein ist, daß man die von ihm herrührende Axialkomponente des elektrischen Feldes neben der Querkomponente vernachlässigen kann.

Aus b) c) und d) läßt sich noch die wichtige Beziehung

$$\frac{1}{\sqrt{L_a C}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

folgern. Darin bedeutet μ die magnetische Permeabilität des Dielektrikums; L_a ist der von dem magnetischen Felde im Dielektrikum herrührende Anteil der Selbstinduktivität. Bei dünnen Leitern von beträchtlichem gegenseitigen Abstande ist dies nahezu die gesamte Selbstinduktivität L.

e) Da sowohl die elektrischen, wie die magnetischen Feldlinien in Querschnittsebenen verlaufen, fließt der auf beiden senkrecht stehende elektromagnetische Energiestrom parallel zu den Leiterachsen. Seine Stärke ist $\mathfrak{E}.\mathfrak{H}/4\pi$, seine Richtung ist die des Stromes im positiv geladenen Leiter. Berechnet man den gesamten Energiestrom in einem Querschnitte, so erhält man das Produkt V I aus den zu dem Querschnitte gehörigen Werten der Spannung und des Stromes. Bei der Uebertragung einer elektrischen Leistung fließt also die Energie im Dielektrikum, nicht im Drahte. Nur in der Nähe der Drähte besitzt das elektrische Feld wegen des Ohmschen Spannungsabfalls in den Leitern eine kleine Längskomponente (parallel den Drahtachsen). Ihr entspricht ein seitliches Abbiegen eines kleinen Teiles des Energiestromes in den Draht hinein, wo er zur Deckung des Energieumsatzes in Joulesche Wärme dient.

4. Wanderwellen auf einer verlustfreien Leitung. 4a) Das Feld einer Wanderwelle. Es werde zunächst ein elektromagnetisches Feld von der folgenden Beschaffenheit betrachtet. In dem Raume links von einer Ebene Q Q (Fig. 2) sollen die magnetischen Feldlinien überall in gleicher Dichte von oben nach unten verlaufen; auch das elektrische Feld soll homogen und von hinten nach vorn gerichtet sein. Zwischen der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ und der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}_0$ soll die Beziehung

[1]) Es hängt von der Frequenz der elektrischen Vorgänge und von dem Stoff und den Abmessungen der Leiter ab, wie stark sich diese Erscheinung bemerkbar macht.

$$\mathfrak{E}_0 = \mu w_0 \mathfrak{H}_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

bestehen. Darin ist

$$w_0 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

angenommen. In dem Raume rechts von der Trennebene Q Q sei kein Feld. Auf Grund des Faradayschen Induktionsgesetzes und des Gesetzes vom magnetischen Kreise läßt sich nun zeigen (eine elementare Ableitung ist in der Elektrot. Zeitschr. 1913 S. 1053 angegeben), daß ein derartiger Sprung in der Feldverteilung nicht bestehen bleiben kann, sondern mit der Geschwindigkeit w_0 (Gleichung 7) sich nach rechts verschieben muß. Dieser Vorgang ist das Urbild einer fortschreitenden elektromagnetischen Welle. Von ihm ausgehend, läßt sich leicht zeigen, daß nicht nur ein endlicher Sprung, sondern auch eine entsprechende stetige räumliche Veränderung der Feldstärke mit der Geschwindigkeit w_0 fortwandern muß. Man braucht dazu nur, wie in Figur 3 angedeutet, die stetige Verteilung sich durch eine Reihe beliebig kleiner Sprünge ersetzt zu denken. Jeder von ihnen wandert mit der Geschwindigkeit w_0, also tut dies auch die ganze Verteilung.

In einer solchen fortschreitenden Welle ist die Dichte der Energie des elektrischen Feldes, d. i. die Größe

$$W_e = \frac{\varepsilon}{8\pi c^2} \mathfrak{E}_0^2$$

überall ebenso groß, wie die Dichte der Energie des magnetischen Feldes, nämlich

$$W_m = \frac{\mu}{8\pi} \mathfrak{H}_0^2.$$

Die Gleichheit dieser beiden Größen folgt aus der Beziehung (6) ziwschen den Feldstärken.

Kehrt man in Figur 2 die Richtung eines der beiden Felder um, d. h. setzt man statt der Beziehung (6) die Gleichung

$$\mathfrak{E}_0 = -\mu w_0 \mathfrak{H}_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

an, so wandert der Sprung in der umgekehrten Richtung. Das Feld wird also in diesem Falle abgebaut.

Der allgemeine Fall, in welchem die Feldstärken in einem beliebigen Stärkeverhältnis stehen, kann auf die beiden vorher betrachteten Fälle (Gleichung 6, 6a) zurückgeführt werden. Man denkt sich das wirkliche Feld $\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{H}_0$ aus zwei Teilfeldern $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{H}'$ und $\mathfrak{E}''$, $\mathfrak{H}''$ zusammengesetzt, von denen das erste dem Fall der Gleichung 6, das zweite dem Fall der Gleichung 6a entspricht. Man macht also den Ansatz:

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}' + \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H}' + \mathfrak{H}''$$
$$\mathfrak{E}' = \mu w_0 \mathfrak{H}'; \quad \mathfrak{E}'' = -\mu w_0 \mathfrak{H}''.$$

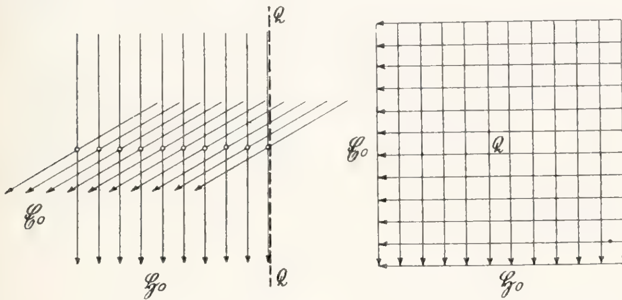
Mittels dieser 4 Gleichungen können die vier Größen $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{E}''$, $\mathfrak{H}'$ und $\mathfrak{H}''$ berechnet werden. Man erhält

$$\mathfrak{E}' = \frac{1}{2}\mathfrak{E}_0 + \frac{\mu w_0}{2}\mathfrak{H}_0; \quad \mathfrak{H}' = \frac{1}{2}\mathfrak{H}_0 + \frac{1}{2\mu w_0}\mathfrak{E}_0$$

$$\mathfrak{E}'' = \frac{1}{2}\mathfrak{E}_0 - \frac{\mu w_0}{2}\mathfrak{H}_0; \quad \mathfrak{H}'' = \frac{1}{2}\mathfrak{H}_0 - \frac{1}{2\mu w_0}\mathfrak{E}_0.$$

Aus dieser Zerlegung erkennt man, daß ein Sprung im Felde im allgemeinen in zwei Teilsprünge zerfällt, die in entgegengesetzten Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit w_0 forteilen. Das gleiche gilt natürlich auch von einer stetigen räumlichen Aenderung der Feldstärke. Nur wenn die Feldstärken gerade in der durch die Gleichung (6) oder (6a) gegebenen Beziehung stehen, bewegt sich die gesamte Verteilung nach der einen oder anderen Richtung.

An den vorstehenden Betrachtungen ändert sich nichts, wenn das Feld in den zur Ebene Q Q (Fig. 2) parallelen Ebenen nicht homogen verteilt ist. Wir können daher z. B. auch die Feldverteilung voraussetzen, wie sie um eine Leitung herrscht, deren Leiterachsen auf der Ebene Q Q senk-



Seitenansicht des Feldes. Aufsicht auf die Trennebene.

Fig. 2. Elektromagnetisches Feld einer Wanderwelle.

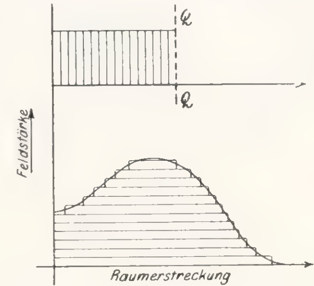


Fig. 3. Oben: Sprung in der räumlichen Feldverteilung. Unten: Stetige Feldverteilung, durch eine Reihe kleiner Sprünge angenähert dargestellt.

recht stehen. Denn auch in diesem Falle ist ja, wie bereits festgestellt worden ist, das Feld ein ebenes. Daraus folgt der grundlegende Satz, daß jede Aenderung des Feldes einer Leitung in Richtung der Achsen im allgemeinen zu zwei „Verteilungen“ Anlaß gibt, von denen die eine in der Achsenrichtung vorwärts, die andere rückwärts forteilt. Sie heißen kurz „Wanderwellen“. Ihre Geschwindigkeit wäre bei vollkommen leitenden Drähten gleich der Geschwindigkeit w_0 im freien Raume. In Wirklichkeit bringt die nicht vollkommene Leitfähigkeit der Drähte eine kleine Störung in dem Feldbilde mit sich. In den Drähten selbst ist nämlich das elektrische Feld in der Hauptsache achsial gerichtet; daher entspricht der Vorgang in ihnen und an ihrer Oberfläche nicht dem vorher betrachteten Bilde. Dieser Umstand beeinträchtigt den Vorgang der Wellenausbreitung selbst nicht wesentlich, bringt jedoch eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit auf den Wert

$$w = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

mit sich. Wie der Vergleich der Ausdrücke (5), (7) und (8) lehrt, beruht der Unterschied auf der Mitwirkung des magnetischen Feldes im Drahtinnern.

Für Freileitungen liegen die Werte von w nur wenig unterhalb der Lichtgeschwindigkeit c = 300 000 km/sec; für Kabel kommen geringere Geschwindigkeiten in Betracht (vgl. die Tabelle auf S. 624).

4b) Der Wellenwiderstand. Auch aus den Grundgleichungen (1) und (2) kann die Erscheinung der Wanderwellen gefolgert werden. Für eine verlustlose Leitung (R = 0, G = 0) gestalten sich die Verhältnisse am einfachsten. Die Gleichungen (1) und (2) lauten hier

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = L\frac{\partial I}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

$$-\frac{\partial I}{\partial x} = C\frac{\partial V}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Eine Lösung dieser Gleichungen ist, wie man sich durch Einsetzen leicht überzeugt, sowohl der Ansatz

$$\left.\begin{aligned} V &= f(x-wt) \\ I &= \frac{V}{Z} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

als auch der Ansatz

$$\left.\begin{aligned} V &= g(x+wt) \\ I &= -\frac{V}{Z} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Darin ist

$$Z = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Die Zeichen f und g bedeuten beliebige Funktionen.

Der Ansatz (9) bedeutet irgendeine, durch die Funktion f gegebene räumliche Spannungsverteilung, die sich mit der Geschwindigkeit w in Richtung wachsender x auf der Leitung verschiebt. Er entspricht also einer Wanderwelle. Der Strom I ist in jedem Punkte der Spannung V proportional; die Konstante Z bezeichnet man daher als den „Wellenwiderstand“ der Leitung; sie wird auch „Leitungscharakteristik“ genannt. Ihre Werte für die wichtigsten Leitungsarten sind aus der Tabelle (S. 624) ersichtlich.

Die lineare Beziehung zwischen Strom und Spannung (das „Ohmsche Gesetz für Wanderwellen“) ist übrigens nur ein anderer Ausdruck für die durch die Gleichung (6) gegebene Beziehung zwischen den Feldstärken in einer Wanderwelle.

Der Ansatz (10) entspricht einer in Richtung abnehmender x laufenden Wanderwelle. In dieser Welle fließt auch der Strom in umgekehrter Richtung. Die Wellenform (d. h. die räumliche Spannungsverteilung) wird hier durch die Funktion g gegeben.

Die Beziehung zwischen der Spannung und dem Strome einer Wanderwelle läßt sich auch aus der Gleichheit der magnetischen Energie der Längeneinheit

$$W_m = \frac{1}{2} LI^2$$

und der elektrischen Energie der Längeneinheit

$$W_e = \frac{1}{2} CV^2$$

herleiten. Setzt man $W_m = W_e$, so erhält man

$$V = \pm I\sqrt{\frac{L}{C}} = \pm IZ.$$

Das positive Vorzeichen gilt für die vorwärts, das negative für die rückwärts laufende Welle.

4c) Ausbreitung einer aufgehäuften Ladung. Auf einer Leitung sei in der Umgebung eines Punktes P (Fig. 4) auf irgend eine Weise — etwa durch einen Blitzschlag — eine Ladung Q_0 aufgehäuft worden. Ihr möge die in Figur 4, oben dargestellte Spannungsverteilung V_0 entsprechen. Ein Strom ist zunächst nicht vorhanden. Um den weiteren Verlauf des Vorganges zu erhalten, denkt man sich diese anfängliche Spannungs- und Stromverteilung durch das Zusammenwirken zweier gegen-

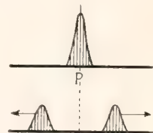


Fig. 4. Ausbreitung einer aufgehäuften Ladung.

läufigen Wanderwellen f und g entstanden. Man setze also

die Spannung $V_0 = f + g$

die Stromstärke $= 0 = \frac{f}{Z} - \frac{g}{Z}$.

Daraus folgt

$$f = g = \frac{1}{2} V_0.$$

Das heißt, die ursprüngliche Verteilung spaltet sich in zwei Wanderwellen von halber Spannung auf, die nach beiden Richtungen mit der Wellengeschwindigkeit w forteilen (Fig. 4 unten).

4d) Einschalten einer Leitung. Wird eine Leitung am einen Ende plötzlich mit einer Stromquelle von der Spannung E verbunden, so entsteht an dieser Stelle, da die Leitung selbst noch spannungs- und stromlos ist, ein Spannungssprung von der Höhe E. In diesem Falle kann, da sich die Sprungstelle am Leitungsende befindet, nur eine — in die Leitung hineinlaufende — Wanderwelle von ihr ausgehen. Ihre Spannung entspricht der Höhe E des Sprunges; der zugehörige Ladestrom der Leitung ist demnach

$$I = \frac{E}{Z}.$$

Die Spannungs- (und Strom)verteilung für den Zeitpunkt t_1 nach dem Einschalten zeigt

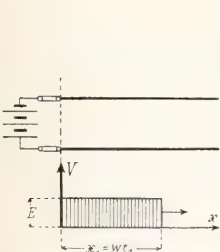


Fig. 5. Einschaltvorgang mit einer Stromquelle von unveränderlicher Spannung.

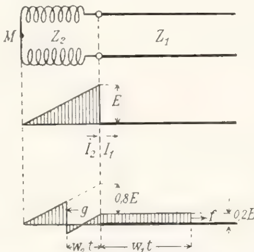


Fig. 6. Einschaltvorgang bei der Verbindung der Leitung mit einer Generatorwickelung.

Figur 5. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Spannung der Stromquelle bei der Entnahme des Ladestroms nicht merklich abfällt. Dies trifft zu, wenn die Leitung unmittelbar aus einer Sammlerbatterie, aus einem großen Kondensator oder durch ein (bereits an der Stromquelle angeschlossen gewesenes) Kabel mit erheblich niedrigerem Wellenwiderstande geladen wird; nicht aber beim Anschluß der Leitung an eine Maschinenwickelung, deren Wellenwiderstand ebenso groß oder größer ist, als der der Leitung. In dem letzten Falle geht von der Sprungstelle außer der in die Leitung eindringenden Welle noch eine zweite Welle aus, die rückwärts in die Wickelung eindringt und diese teilweise entlädt.

Auch hier lassen sich die Verhältnisse unschwer übersehen. Der Mittelpunkt M der Wickelung (Fig. 6 oben) ist bei einer symmetrisch gebauten Maschine zugleich der Spannungsnullpunkt; von ihm aus steigt die Spannung nach den Enden der Wickelung zu linear an (Fig. 6, mittleres Bild) bis auf den Wert E, der im allgemeinen gleich der halben Klemmenspannung P ist; bei Dreiphasenwickelungen ist $E = P/\sqrt{3}$ (vgl. den Artikel „Wechselströme"). Z_1 sei der Wellenwiderstand der Leitung, Z_2 der Wellenwiderstand der Wickelung. Im Augenblick des Einschaltens entsteht eine in die Leitung eindringende Welle f und eine in die Wickelung zurücklaufende Welle g. Ihre Höhen ergeben sich aus der Bedingung, daß sowohl die Spannungen V_1 und V_2, als auch die Ströme I_1 und I_2 unmittelbar vor und hinter der Schaltstelle in jedem Augenblick einander gleich sein müssen:

$$V_1 = f = V_2 = E + g$$

$$I_1 = \frac{f}{Z_1} = I_2 = -\frac{g}{Z_2}.$$

Hieraus folgt

$$f = E \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}$$

$$g = -E \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}.$$

Das Verhältnis der in die Leitung laufenden Welle f zu der in die Wickelung eindringenden Welle g hängt also nur ab von dem Verhältnis der Wellenwiderstände. Im allgemeinen wird Z_2 mehrfach größer als Z_1 sein. Ist z. B. $Z_2 = 4Z_1$, so wird $f = 0{,}2$ E und $g = -0{,}8$ E. Die für diesen Fall t Sek nach dem Einschalten eintretende Spannungsverteilung ist in Figur 6, unten, gezeichnet. Besonders bemerkenswert ist hier der starke in Wickelung eindringende Spannungssprung. Wegen seiner Steilheit tritt die volle Sprungspannung ($= |g| = 0{,}8$ E) vorübergehend zwischen dicht benachbarten Windungen auf, zwischen denen sonst nur eine kleine Spannung herrscht. Ist die Isolation zwischen den Windungen dieser großen „Ueberspannung" nicht gewachsen, so wird sie durch einen Funken überbrückt. Durch diesen ist nunmehr die leitende Bahn für einen in der Windung induzierten Kurzschlußstrom von zerstörender Stärke geschlossen: Die Wickelung brennt aus. Zur Vermeidung dieses Schadens gibt es vier Wege.

1. Genügend starke Isolation der Windungen gegeneinander; dieser Weg ist kostspielig und bei hoher Betriebsspannung überhaupt ungangbar.

2. Verringerung der in einer Windung bzw. Windungslage induzierten Spannung (durch geeignete Anordnung der Wickelung) auf einen so geringen Betrag, daß der kurzdauernde Ueberspannungsfunke den Lichtbogen des Kurzschlußstromes nicht einzuleiten vermag. Wegen der Bedingungen, unter denen ein Lichtbogen gezündet wird, vgl. den Artikel „Lichtbogenentladung".

3. Man flacht die steile Front der in die Wickelung eindringenden Welle ab, indem man der Wickelung

a) eine Drosselspule vorschaltet;

b) einen Kondensator parallelschaltet.

Die Drosselspule wirkt dadurch, daß sie die mit dem Sprung notwendig verbundene plötzliche Stromänderung nicht aufkommen läßt; der Kondensator verhindert die plötzliche Spannungsänderung (vgl. Abschnitt 4f).

4. Man verbindet die Wickelung mit der Leitung zuerst über einen „Schutzwiderstand" R_0 und schließt darauf den Widerstand kurz. Praktisch geschieht das durch Verbindung des Schutzwiderstandes mit einem besonders gebauten Schalter („Schutzschalter", Fig. 7).

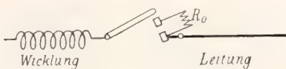


Fig. 7. Schutzschalter.

Der Widerstand R_0 addiert sich zum Wellenwiderstande Z_1 der Leitung, so daß die rückläufige Welle

$$g = - E \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2 + R_0}$$

bei ausreichender Größe des Schutzwiderstandes beliebig klein gemacht werden könnte. Die zulässige Größe dieses Widerstandes wird jedoch meistens dadurch begrenzt, daß der vom Betriebsstrome in ihm erzeugte Spannungsabfall beim Kurzschließen des Widerstandes seinerseits Wanderwellen mit steiler Front entstehen läßt, deren Höhe gleichfalls möglichst klein gehalten werden muß. Der günstigste Wert des Schutzwiderstandes hängt also von den Betriebsverhältnissen ab und kann deshalb nur von Fall zu Fall festgestellt werden.

4e) Stromunterbrechung. Ueberspannungen werden auf einer Leitung auch bei plötzlicher Stromunterbrechung erzeugt. Anfänglich möge auf der Leitung ein Strom von der überall gleichen Stärke I_0 fließen (Fig. 8 oberes Bild). Wird der Strom in irgendeinem Zeitpunkte ($t = 0$) an dem einen Ende A der Leitung unterbrochen, so entsteht dort ein Sprung in der Stromverteilung von der Höhe I_0. Dem entspricht eine von da aus in die Leitung hineinlaufende Wanderwelle $f(x-wt)$, deren Höhe sich aus der Erwägung ergibt, daß ihre Stromstärke f/Z den konstanten Strom I_0 im Punkte A in jedem Augenblicke zu Null ergänzen muß. Das heißt

$$\frac{f}{Z} = - I_0.$$

Daraus folgt, daß f die konstante Höhe $- I_0 Z$ hat. Nach t Sek hat die Welle das Stück wt auf der Leitung zurückgelegt; die zugehörige Stromverteilung zeigt das mittlere Bild der Figur 8; die Spannungsverteilung ist in dem unteren Bilde dargestellt.

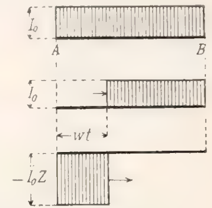


Fig. 8. Wanderwellen bei der plötzlichen Unterbrechung des Stromes.

Der Vorgang läßt sich auch in der folgenden Weise beschreiben: Nach der Stromunterbrechung zieht sich der Strom von der Unterbrechungsstelle mit der Geschwindigkeit w zurück; dabei verwandelt sich seine magnetische Energie

$$W_m = \frac{1}{2} L I_0^2$$

in elektrische vom Betrage

$$W_e = \frac{1}{2} C V^2.$$

Die Leitung wird somit auf die Spannung V geladen, für deren Größe sich aus dem Energieprinzip ($W_m = W_e$) der Ausdruck

$$|V| = I_0 Z$$

ergibt.

Bei der Unterbrechung einer Stromstärke von $I_0 = 100$ Ampere auf einer oberirdischen Leitung ($Z = 500$ Ohm) entsteht also z. B. eine Spannung von der Größe $V = 50\,000$ Volt.

Der hier betrachtete Unterbrechungsvorgang spielt nur in Gleichstromanlagen eine wichtige Rolle. Beim Abschalten von Wechselströmen wird der Strom gewöhnlich nicht eigentlich unterbrochen, sondern unter Bildung eines Lichtbogens bis zum nächsten Durchgang der Stromkurve durch ihren Nullwert aufrecht erhalten; in diesem Augenblick erlischt der Lichtbogen. Er bleibt erloschen, wenn die Neuzündung durch genügende Schaltgeschwindigkeit und gute Abkühlung der Strombahn (Oelschalter) verhindert wird. In diesem Falle entstehen keine merklichen Ueberspannungen beim Ausschalten des Stromes.

4f) Reflexion der Wellen. Beim Auftreffen auf die Leitungsenden werden die Wanderwellen im allgemeinen reflektiert; d. h. die Auftreffstelle ist der Ausgangspunkt einer neuen, in die Leitung zurücklaufenden

Welle. Die Beziehung zwischen der auftreffenden und der reflektierten Welle hängt ab von der Beschaffenheit des Reflexionspunktes. Diese drückt sich in gewissen Beziehungen aus, die dort zwischen der Spannung V und der Stromstärke I herrschen müssen (Grenzbedingungen), und die im allgemeinen der Beziehung

$$V = I\,Z,$$

die in der ankommenden Welle gilt, widersprechen.

Nur in dem speziellen Falle, daß am Leitungsende ebenfalls die vorstehende Gleichung gilt, d. h. wenn die Leitung auf einen Widerstand von der Größe

$$R_0 = Z$$

geschaltet ist, tritt keine reflektierte Welle auf; die Energie der ankommenden Welle wird vielmehr in dem Widerstande vollkommen in Stromwärme umgesetzt.

Ist dagegen R_0 nicht gleich Z, so kann der Beziehung

$$V = R_0 I,$$

die am Leitungsende notwendig gelten muß, nur durch die Mitwirkung einer reflektierten Welle g (x + wt) genügt werden. Ist f die ankommende Welle, so hat man in die vorstehende Gleichung

$$V = f + g$$

$$I = \frac{f - g}{Z}$$

einzusetzen, und erhält alsdann die Beziehung

$$g = \eta f, \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

worin η den Reflexionskoeffizienten

$$\eta = \frac{R_0 - Z}{R_0 + Z} \quad \ldots\ldots \quad (12a)$$

bedeutet.

Für ein offenes Ende ($R_0 = \infty$) nimmt er den speziellen Wert $\eta = 1$ an. Hier wird demnach g = f und daher die Spannung (V = f + g) bei der Reflexion verdoppelt.

An einem kurzgeschlossenen Leitungsende ($R_0 = 0$) wird $\eta = -1$ und g = — f. Hier wird also die Stromstärke

$$I = \frac{f - g}{Z}$$

bei der Reflexion verdoppelt.

Diese beiden Reflexionsvorgänge werden durch die Figur 9 veranschaulicht. Das obere Bild zeigt die Spannungs- und Stromverteilung in der ankommenden Welle vor der Reflexion; das mittlere Bild zeigt die Spannungs- und Stromverteilung nach der Reflexion an einem offenen Ende; das untere Bild ergibt diese Verteilungen nach der Reflexion am Kurzschluß.

Mit Hilfe dieser Reflexionsgesetze kann man u. a. auch den Einschaltvorgang einer Leitung von Anfang bis zu Ende verfolgen, indem man die nach und nach durch Reflexion an den Leitungsenden entstehenden Wellen berücksichtigt. Der Vorgang fällt natürlich sehr verschieden aus, je nachdem die Leitung am fernen Ende offen, kurzgeschlossen oder mit einem Widerstande verbunden ist. Auch der Widerstand der Stromquelle kann hierbei berücksichtigt werden. Da die Betrachtung dieser Einzelprobleme hier zu weit führen würde, wird bezüglich ihrer auf die Literatur verwiesen.

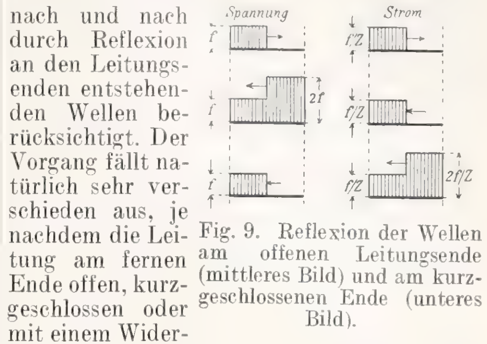


Fig. 9. Reflexion der Wellen am offenen Leitungsende (mittleres Bild) und am kurzgeschlossenen Ende (unteres Bild).

Die Vorgänge beim Auftreffen einer Wanderwelle f_1 auf die Verbindungsstelle zweier Leitungen von verschiedenem Wellenwiderstande lassen sich gleichfalls in sehr einfacher Weise beschreiben. An der Verbindungsstelle spaltet sich die Welle f_1 im allgemeinen in eine reflektierte Welle g_1 und eine Welle f_2 auf, die in die zweite Leitung eindringt (Fig. 10).

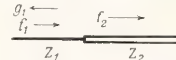


Fig. 10.

Diese verhält sich den Wanderwellen gegenüber wie ein Ohmscher Widerstand von der Größe $R_0 = Z_2$. Die reflektierte Welle g_1 kann daher wie bei dem Reflexionsvorgang an einem Widerstande aus der Gleichung (12)

$$g_1 = \eta f_1$$

berechnet werden, worin nach Gleichung (12a) für η nunmehr der Wert

$$\eta = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad \ldots\ldots \quad (13a)$$

einzusetzen ist.

Die in die zweite Leitung eindringende Welle f_2 erhält man am einfachsten aus der Erwägung, daß die Spannung links von der Verbindungsstelle der Leitungen ($V_1 = f_1 + g_1$) in jedem Moment gleich der Spannung rechts von dieser Stelle ($V_2 = f_2$) sein muß:

$$f_2 = f_1 (1 + \eta) = f_1 \cdot \frac{2 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \ldots \quad (13b)$$

Beim Uebergang von Wellen aus einer Freileitung in ein Kabel ist im allgemeinen Z_1 mehrfach größer als Z_2. Dann wird g_1 nahezu gleich — f_1 und f_2 beträchtlich kleiner als f_1 (Fig. 11). Der

Reflexionsvorgang nähert sich hier dem an einem Kurzschlusse auftretenden; in das Kabel dringt eine Welle von nur geringer Höhe ein.

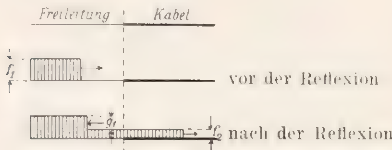


Fig. 11. Reflexion von Wellen aus einer Freileitung an einem Kabel.

Trifft die Welle f_1 dagegen auf die Verbindungsstelle der Freileitung mit einer Wickelung auf, so wird, weil hier Z_2 viel größer als Z_1 ist, g_1 nahezu gleich f_1 und f_2 nahezu gleich $2f_1$. Die Reflexion ist also fast dieselbe, wie an einem offenen Leitungsende, und in die Wickelung tritt ein Spannungssprung von nahezu verdoppelter Höhe ein (Fig. 12). Derartige

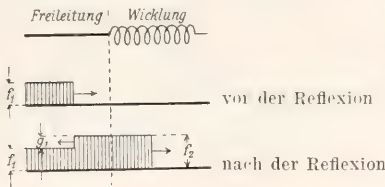


Fig. 12. Reflexion von Wellen aus einer Freileitung an einer Wickelung.

Verhältnisse kommen in der Praxis besonders beim Einschalten von Fernleitungen mit angeschlossenem Transformator vor; in der Tat hat man hierbei ein Durchschlagen der Windungen gegeneinander häufig beobachtet. Als Schutzmittel schaltet man der Wickelung eine Drosselspule vor, oder man legt einen Kondensator zu ihr parallel; häufig genügt auch eine Verstärkung der Isolation der Endwindungen (die weiter innen gelegenen Teile der Wickelung sind wegen der Dämpfung und Verzerrung der Wellen weniger gefährdet).

Bei der Verwendung einer Schutzdrosselspule (Selbstinduktivität L_0, Widerstand R_0, Fig. 13) ergeben sich die fol-



Fig. 13.

genden Verhältnisse. Der Strom I in der Spule muß jederzeit denselben Wert haben, wie der Strom

$$I_1 = \frac{f_1 - g_1}{Z_1},$$

der aus der Leitung 1 kommt, und wie der Strom

$$I_2 = \frac{f_2}{Z_2},$$

der in die Leitung 2 eintritt. Also

$$I = I_1 = I_2.$$

Außerdem muß die Spannung an der Leitung 1 gleich sein der Spannung an der Leitung 2, vermehrt um den Spannungsabfall in der Spule:

$$f_1 + g_1 = f_2 + R_0 I + L_0 \frac{dI}{dt}$$

Dazu tritt noch die Bedingung, daß zu Beginn des Vorgangs ($t = 0$) der Strom $I = 0$ sein muß, da die Spule einen plötzlichen Anstieg des Stromes verhindert.

Mittels dieser Beziehungen lassen sich die beiden Wellen f_2 und g_1 berechnen, wenn die Welle f_1 gegeben ist. Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Welle f_1 konstante Höhe besitzt. Die Rechnung ergibt in diesem Falle:

$$\frac{g_1}{f_1} = \frac{Z_2 + R_0 - Z_1}{Z_2 + R_0 + Z_1} + \frac{2Z_1}{Z_2 + R_0 + Z_1} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (14a)$$

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2 + R_0}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad . \; . \; . \quad (14b)$$

Darin ist τ die „Zeitkonstante" des Vorganges:

$$\tau = \frac{L_0}{Z_1 + Z_2 + R_0} \quad . \; . \; . \; . \quad (14c)$$

Wegen der Bedingung $I = 0$ für $t = 0$ wird die Welle f_1 im ersten Augenblick an der Spule ebenso reflektiert wie an einem offenen Leitungsende. In der Tat folgt aus Gleichung (14a) für $t = 0$

$$g_1 = f_1.$$

Zugleich ist $f_2 = 0$. Der Endwert, dem g_1 zustrebt ($t = \infty$) hängt ab von dem Verhältnis der Wellenwiderstände zueinander und zum Spulenwiderstande; er kann positiv oder negativ sein.

Der allgemeine Verlauf des Reflexionsvorganges wird für drei aufeinanderfolgende Zeitpunkte durch die drei unteren Bilder der Figur 14 veranschaulicht. Die Schutzwirkung der Drosselspule liegt, wie man sieht, darin, daß sie keinen steilen Spannungssprung hindurchläßt; die weiterwandernde

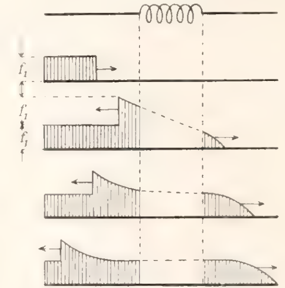


Fig. 14. Veränderung einer Spannungswelle durch eine Drosselspule (oder einer Stromwelle durch einen Kondensator).

Welle f_2 besitzt vielmehr eine sanft abgeflachte Front. Dagegen erhält die reflektierte Welle g_1 eine steile Front; die Leitung 1 wird also von der Spule nicht geschützt.

Setzt man in den Gleichungen (14a) bis (14c) $Z_2 = 0$, so stellen diese den Reflexionsvorgang an einem über eine Spule geschlossenen Leitungsende dar.

In vollkommen analoger Weise kann der Reflexionsvorgang an einer durch einen Kondensator (Kapazität C_0) geschützten Verbindungsstelle zweier Leitungen (Fig. 15) behandelt werden.

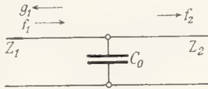


Fig. 15.

Aus den elektrischen Bedingungen des Problems ergeben sich (für den Fall einer auftreffenden Welle f_1 von konstanter Höhe) die Beziehungen:

$$\frac{g_1}{f_1} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} - \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \ldots \text{(15a)}$$

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \ldots \text{(15b)}$$

mit

$$\tau = \frac{C_0 Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \ldots \text{(15c)}$$

In dem Augenblick, in dem die Welle f_1 den Kondensator erreicht ($t = 0$), ist dieser noch ungeladen und seine Spannung also notwendig gleich Null. Die Reflexion verläuft daher anfangs ebenso wie an einem Kurzschluß. Dies zeigt auch Gleichung (15a); sie ergibt für $t = 0$ den Wert

$$g_1 = -f_1.$$

Die Welle f_2 beginnt mit dem Wert $f_2 = 0$. Der Kondensator lädt sich allmählich auf, und in demselben Maße streben die Wellen g_1 und f_2 den Werten zu, die sie ohne das Vorhandensein des Kondensators sofort angenommen hätten.

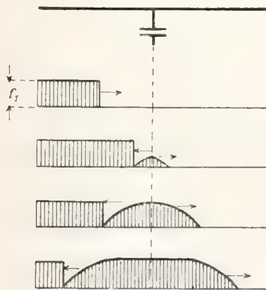


Fig. 16. Veränderung einer Spannungswelle durch einen Kondensator (oder einer Stromwelle durch eine Drosselspule).

Der Reflexionsvorgang wird in seinen Hauptzügen durch die Figur 16 veranschaulicht. Auch der Kondensator verhindert, wie das Bild zeigt, die Bildung des Spannungssprunges nur in der Welle f_2, nicht in der reflektierten Welle g_1.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Figur 16 der Form nach zugleich auch den Stromverlauf bei der Reflexion an einer Drosselspule (Fig. 13) darstellt, während umgekehrt der Stromverlauf bei der Reflexion am Kondensator (Fig. 15) durch die Figur 14 veranschaulicht wird.

Die Gleichungen für den Reflexionsvorgang an einem Leitungsende, das auf einen Kondensator geschaltet ist, erhält man aus Gleichung (15a) und (15c), indem man in ihnen $Z_2 = \infty$ einsetzt. Es ergibt sich alsdann

$$g_1 = f_1 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$
$$\tau = C_0 Z_1.$$

Einen vollkommeneren Schutz gegen Spannungssprünge als der einfache Kondensator oder die einfache Drosselspule gewähren die in Figur 17a und 17b dargestellten

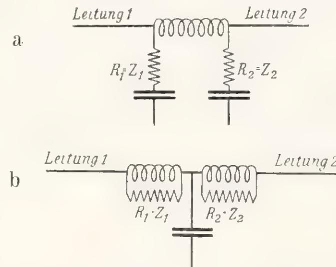


Fig. 17. Anordnungen zur Beseitigung steiler Wellenfronten.

Schutzschaltungen. Trifft eine Welle f mit steiler Front, aus einer der beiden Leitungen kommend, auf eine dieser Schaltungen auf, so wird sie dort zwar auch in eine reflektierte Welle g und eine hindurchgelassene Welle f' aufgespalten. Diese neuen Wellen besitzen jedoch keine steile, sondern vielmehr eine sanft ansteigende Front. Die Wirkung der Schaltungen übersieht man leicht, wenn man bedenkt, daß

1. jeder Kondensator im ersten Augenblick wie ein Kurzschluß und
2. jede Drosselspule im ersten Augenblick wie ein unendlich großer Widerstand wirkt.

Im Augenblick des Auftreffens einer Welle verhält sich also jede der beiden angeführten Schaltungen so, als ob die Leitung, aus der die Welle herkommt, auf einen reinen Widerstand vom Betrage des Wellenwiderstandes Z dieser Leitung geschaltet wäre (vgl. Nr. 4f). Die reflektierte Welle beginnt daher notwendig mit dem Werte null. Dasselbe tut, wie leicht ersichtlich, auch die zur anderen Leitung hindurchgelassene Welle. Beide Wellen steigen stetig auf ihren Endwert an,

und zwar geschieht dies um so langsamer, je größer die Induktivität der Drosselspulen und die Kapazität der Kondensatoren ist.

Die Reflexion von Wanderwellen an einem aus Spulen, Kondensatoren, Widerständen und Leitungen beliebig zusammengesetzten Gebilde ist im allgemeinen ein recht verwickelter Vorgang. Seine rechnerische Behandlung bietet aber nach dem vorstehenden — wenigstens grundsätzlich — keine besondere Schwierigkeit. Man hat dazu die durch die Schaltung gegebenen Beziehungen zwischen den Strömen und den Spannungen aufzustellen. Die Leitungen spielen dabei rechnerisch dieselbe Rolle wie Ohmsche Widerstände vom Betrag ihres Wellenwiderstandes Z. Stoßen an der Reflexionsstelle n Leitungen zusammen, so erzeugt im allgemeinen jede aus einer Leitung ankommende Welle n neue Wellen, die auf den verschiedenen Leitungen von dem Reflexionspunkte forteilen. Zur Bestimmung dieser n Größen ergeben sich aus den Bedingungen des Problems n Gleichungen, und zwar im allgemeinen Differentialgleichungen. Nach der Elimination der Unbekannten bis auf eine verbleibt eine Differentialgleichung, deren Ordnungszahl mit der Anzahl der elektrischen Freiheitsgrade des Systems übereinstimmt (bei der Abzählung der Freiheitsgrade gelten hierbei die Leitungen als Widerstände).

4g) Vielfache Reflexionen; Resonanz. Eine auf einer Leitung irgendwie entstandene Wanderwelle ergibt bei der Reflexion an den Leitungsenden neue Wellen, die nach dem Durchlaufen der Leitungslänge abermals reflektiert werden, usf. Dabei kann sich schließlich ein recht verwickelter Vorgang ausbilden; unter geeigneten Verhältnissen können auch, wie Petersen gezeigt hat, Resonanzerscheinungen auftreten, die zuweilen mit außergewöhnlich hohen Ueberspannungen verbunden sind.

Grundsätzlich liegt dabei stets etwa der folgende Sachverhalt vor. Auf einem Leitungsstück A B von der Länge l (Fig. 18)

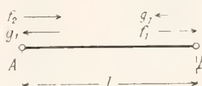


Fig. 18.

möge sich eine Wanderwelle f_1 von A nach B bewegen und im Augenblick t das Ende B erreichen. Sie erzeugt dort eine Welle g_1, die von B nach A läuft und dort eine reflektierte Welle f_2 ergibt. Diese läuft nun wieder nach B hin und erreicht diesen Punkt im Augenblick $t + 2T$, wo $T = l\sqrt{LC} = l/w$ die „Laufzeit“ einer Welle von A nach B oder umgekehrt bedeutet. Durch weitere Reflexionen entstehen Wellen f_3, f_4 . . . ., die in den Zeitpunkten $t + 4T$, bezw. $t + 6T$ usw. in B eintreffen. In diesem Punkt erfolgen also durch die ankommenden Wellen in Zeitabständen 2 T regelmäßige elektrische Anstöße; ist an B ein schwingungsfähiges System mit der Eigenperiode 2 T (oder einem ganzzahligen Bruchteil hiervon) angeschlossen, so können in ihm kräftige Resonanzschwingungen entstehen. Hierbei müssen natürlich noch gewisse Beziehungen zwischen der Art der Reflexion in B und der in A bestehen; außerdem dürfen die Schwingungen in dem an B angeschlossenen System nur wenig auf die Vorgänge in dem Leitungsstück A B zurückwirken und endlich soll die Dämpfung der Schwingungen gering sein. Die Bedingungen für eine starke Resonanz werden daher nur ausnahmsweise erfüllt sein und lassen sich, wenn nötig, leicht beseitigen.

4h) Reflexionsfreier Uebergang. Eine Welle f_1, die auf die Verbindungsstelle der Leitung mit einer Leitung von anderem Wellenwiderstande auftrifft, spaltet sich, wie wir sahen, in eine reflektierte und eine in die zweite Leitung übertretende Welle auf. Es geht also nur ein Teil der von der Welle f_1 mitgeführten Energie auf die zweite Leitung über, während der Rest in der reflektierten Welle, d. h. auf der ersten Leitung verbleibt. Bei Schaltwellen in Kraftleitungen ist diese Energieverteilung oft erwünscht; bei Fernsprechübertragungen bedeutet sie aber eine Schwächung der ankommenden Laute. Man hat daher hier nach einem möglichst reflexionsfreien Uebergang zwischen Leitungen von verschiedenem Wellenwiderstande zu streben. Zwei Wege führen zum Ziel.

1. Man verbindet die Leitungen nicht unmittelbar miteinander, sondern unter Vermittelung eines Transformators, dessen Uebersetzungsverhältnis gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Wellenwiderstände $\sqrt{Z_1/Z_2}$ der beiden Leitungen ist (vgl. den Artikel „Telephonie“).

2. Man kann auch, nach dem Vorschlag von Rüdenberg, die Wellenwiderstände stetig ineinander übergehen lassen, indem man die Leitungen durch ein Zwischenstück mit veränderlichen Leitungskonstanten verbindet. Ist dieses Stück so lang, daß die räumliche Aenderung des Wellenwiderstandes erheblich langsamer erfolgt als die räumliche Aenderung der Wellenform (mit anderen Worten: daß sich die ganze Welle stets auf einem Leitungsteil von so gut wie konstantem Wellenwiderstande befindet), so überträgt es jede Welle reflexionsfrei, gleichgültig, nach welchem speziellen Gesetze sich die Leitungskonstanten ändern. Beim Fortschreiten

einer Welle über ein solches Stück ändert sich die Wellenhöhe proportional der Wurzel aus dem Wellenwiderstande.

Die vorstehende Voraussetzung über die Länge des Zwischenstückes ist häufig unbequem oder praktisch überhaupt unerfüllbar. Rüdenberg hat aber gezeigt, daß auch kurze Zwischenstücke die Wanderwellen reflexionsfrei übertragen, sofern sich ihr Wellenwiderstand mit der Länge nach einem bestimmten Gesetz ändert. Für den Fall, daß diese Veränderung nur durch eine passende räumliche Verteilung der Selbstinduktivität vorgenommen wird, während die Kapazität der Längeneinheit konstant bleibt, heißt das Gesetz

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{1}{\sqrt[3]{(1-y)^2}}.$$

Z_0 ist der Wert des Wellenwiderstandes am Anfang des Stückes; y ist der Abstand eines Punktes vom Anfang (in einem beliebigen Maße ausgedrückt); Z bedeutet den Wellenwiderstand an dieser Stelle. Das zugehörige Gesetz für die erforderliche räumliche Verteilung der Selbstinduktivität lautet:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{\sqrt[3]{(1-y)^4}}.$$

Die Wellenhöhe f ändert sich dann nach dem Gesetz:

$$\frac{f}{f_0} = \frac{1}{\sqrt[3]{1-y}}.$$

Man baut das Zwischenstück so, daß sein Wellenwiderstand mit dem Werte $Z_0 = Z_1$ des Wellenwiderstandes der angeschlossenen Leitung beginnt, und führt es bis zu der Länge y' aus, bei der sein Wellenwiderstand Z den Wert Z_2 des Wellenwiderstandes der zweiten Leitung erreicht hat. Hier wird es mit dieser Leitung verbunden. Die erforderliche Induktivität wird man zweckmäßig durch Einschalten von Drosselspulen in kleinen Abständen herstellen.

5. Energieverluste; Dämpfung und Verzerrung der Wellen. In den bisherigen Betrachtungen ist der Einfluß des Widerstandes und der Ableitung auf die Ausbreitung der Wellen unberücksichtigt geblieben. Er läßt sich mittels der folgenden, von Heaviside herrührenden Ueberlegung übersehen. Man denke sich ein Leitungsstück von der Länge l in n gleiche Teile von der Länge $\varDelta = \frac{l}{n}$ zerlegt (Fig. 19). Den Widerstand eines solchen Elements

$$\varrho = \frac{Rl}{n} = R\varDelta$$

und seine Ableitung

$$\gamma = \frac{Gl}{n} = G\varDelta$$

denke man sich nun nicht mehr stetig verteilt, sondern am Ende eines jeden Elementes konzentriert, wie in Figur 19 angedeutet. Das so entstandene Gebilde wird sich in seinem Verhalten der wirklichen Leitung

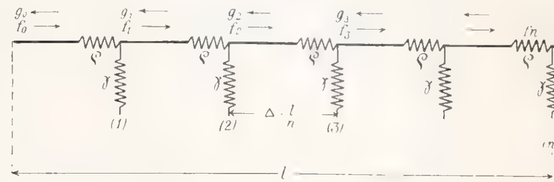


Fig. 19.

offenbar um so mehr nähern, je kleiner die Teile $\varDelta$ gemacht werden.

Eine in das erste Element eintretende Wanderwelle f_0 spaltet sich beim Auftreffen auf die Widerstände ϱ und γ auf in eine reflektierte Welle g_0 und eine in das zweite Element übertretende Welle f_1. Für diese erhält man auf Grund der elektrischen Bedingungen an der Reflexionsstelle (und unter Vernachlässigung von Gliedern, die das Produkt der beiden sehr kleinen Größen ϱ und γ enthalten) die Beziehungen

$$f_1 = (1 - \beta\varDelta)f_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$g_0 = \sigma\varDelta f_0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

worin β und σ nur Abkürzungen für die Ausdrücke

$$\beta = \frac{R}{2Z} + \frac{GZ}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{R}{2Z} - \frac{GZ}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

bedeuten.

Nach Zurücklegung der Länge des zweiten Elementes spaltet sich die Welle f_1 abermals in eine reflektierte Welle

$$g_1 = \sigma\varDelta f_1$$

und eine in das dritte Element übertretende Welle

$$f_2 = (1 - \beta\varDelta)f_1 = (1 - \beta\varDelta)^2 f_0$$

auf. So geht der Vorgang weiter. Die am fernen Leitungsende ankommende Welle hat daher die Größe

$$f_n = (1 - \beta\varDelta)^n f_0 = \left(1 - \frac{\beta l}{n}\right)^n f_0.$$

Nimmt man die Teilung enger und enger und geht man schließlich zur Grenze n = ∞ über, so verwandelt sich die n-te Potenz in die Exponentialfunktion, und man erhält somit:

$$f_n = f_0 e^{-\beta l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Der Wellenkopf wird also beim Durchlaufen der Leitung wegen der Energieverluste nach dem Exponentialgesetze $e^{-\beta l}$ gedämpft. Die Größe β heißt daher der (räumliche) „Dämpfungsexponent". Die vorstehende Betrachtung lehrt außerdem, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $w = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ durch die Energieverluste nicht geändert wird.

Die Dämpfung kann auch auf die Laufzeit $t = \frac{l}{w}$ der Welle bezogen werden:

$$f_n = f_0 e^{-\beta w \frac{l}{w}} = f_0 e^{-\alpha t} \quad . \; . \; . \; (20a)$$

Darin bedeutet also

$$\alpha = \beta w = \frac{R}{2L} + \frac{G}{2C} \quad . \; . \; . \; (18a)$$

den zeitlichen Dämpfungsexponenten.

Bisher haben wir nur das Verhalten des Wellenkopfes betrachtet. Es läßt sich verhältnismäßig einfach beschreiben. In dem nachfolgenden Teil der Welle herrschen dagegen im allgemeinen sehr verwickelte Verhältnisse, die davon herrühren, daß jede der reflektierten Wellen g nach Zurücklegung der Länge $\varDelta$ abermals aufgespalten wird, und so fort. Hierdurch entsteht eine Verzerrung der Wellenform, die komplizierten Gesetzen folgt, und die um so stärker zutage tritt, je weiter die Welle auf der Leitung gelaufen ist. Ein Maß für die Größe der Verzerrung auf der Längeneinheit ist die Stärke der auf ihr entstehenden reflektierten Wellen, die nach Gleichung (17) der Größe σ proportional ist. Diese kann daher als „Verzerrungsfaktor" bezeichnet werden.

6. Verzerrungsfreie Leitung. Heaviside hat darauf hingewiesen, daß der Verzerrungsfaktor verschwindet, wenn zwischen den Leitungskonstanten die spezielle Beziehung

$$R:L = G:C \quad . \; . \; . \; . \; . \; (21)$$

herrscht (vgl. Gleichung 19). Mit $\sigma = 0$ verschwinden sämtliche reflektierten Wellen und damit entfällt auch die Verzerrung der Wellenform. Auf einer derartigen Leitung erleiden die Wellen beim Fortschreiten nur eine Dämpfung (Amplitudenverringerung).

Wie die Tabelle S. 624 zeigt, unterscheiden sich auf den natürlichen Leitungen die Werte von β und σ nicht beträchtlich voneinander. Daraus ergibt sich, daß das letzte (Ableitungs-) Glied in Gleichung (18) und (19) neben dem Widerstandsglied R/2 Z nur eine nebensächliche Rolle spielt. Die Bedingung der Verzerrungsfreiheit (Gleichung 21) ist daher bei diesen Leitungen bei weitem nicht erfüllt. Um ihr zu genügen, müßte man die Ableitung G beträchtlich vergrößern. Dies bedeutet aber nach Gleichung (18) auch eine erhebliche Vermehrung der Dämpfung, die meist unerwünscht ist, weshalb die verzerrungsfreie Leitung keine praktische Bedeutung erlangt hat.

7. Allgemeiner Fall. Die allgemeinen Gesetze, die die Strom- und Spannungsverteilung auf Leitungen von beliebiger Länge und mit beliebigen Werten der Leitungskonstanten darstellen, sind ziemlich verwickelt und können auch nicht auf elementarem Wege hergeleitet werden.

Eine gewisse Uebersicht über die Erscheinungen, die hier auftreten können, läßt sich dadurch gewinnen, daß man die vier Größen: Länge (x), Zeit (t), Spannung (V) und Strom (I) in neuen Einheiten ausdrückt, die man in gewissem Sinne als die der Leitung eigentümlichen (oder natürlichen) Einheiten bezeichnen kann. Man führt also neue Variable X (Länge), T (Zeit), U (Spannung) und K (Stromstärke) ein, indem man setzt:

$$x = \frac{X}{\sigma}; \quad t = \frac{T}{w\sigma} \quad . \; . \; . \; (22a)$$

$$V = \frac{U}{\sigma} e^{-\gamma T}; \quad I = \frac{K}{\sigma Z} e^{-\gamma T} \quad . \; (22b)$$

Darin sind σ, w und Z die schon früher benutzten Größen; γ hat den Wert

$$\gamma = \frac{\beta - \sigma}{\sigma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (22c)$$

Durch Einsetzen dieser Größen in die Grundgleichungen (Gleichungen 1 und 2) läßt sich zeigen, daß die neuen Größen U und K (Spannung und Strom) sich aus einer einzigen Funktion F ableiten lassen, die der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} = 2 \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad . \; . \; . \; . \; (23)$$

genügt. Es ist die Normalform der Telegraphengleichung (Gleichung 3). Aus F ergeben sich Spannung und Strom wie folgt:

$$U = \frac{\partial F}{\partial X}; \quad K = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad . \; . \; . \; (24)$$

In den Gleichungen (23) und (24) sind die Leitungskonstanten nicht mehr explizite enthalten; durch die in den Gleichungen (22a) und (22b) ausgedrückte Transformation werden also alle möglichen Leitungen auf eine einzige zurückgeführt.

Der Verlauf der elektrischen Vorgänge auf einer Leitung hängt unter sonst gleichen Umständen wesentlich von der Leitungslänge ab. Es kommt jedoch hierfür, wie aus den Gleichungen (23) und (24) hervorgeht, nicht die tatsächliche Länge $x = l$, sondern eine reduzierte Länge $X = l\sigma$ in Betracht. Diese Größe werde das „Längenmaß" der Leitung genannt. Es ist seiner Dimension nach eine reine Zahl. Auf Leitungen von gleichem Längenmaße haben die elektrischen

Vorgänge denselben Charakter, wie verschieden die Leitungen sonst auch seien.

Wie wir sahen, spielt die Ableitung auf den natürlichen Leitungen meist nur eine bescheidene Nebenrolle. Die Größen β und σ unterscheiden sich demzufolge nicht viel voneinander (vgl. die Tabelle auf S. 624), so daß man im allgemeinen nach Gleichung (22c) $\gamma = 0$ und daher $e^{-\gamma T} = 1$ setzen darf. Jedoch auch mit dieser Vereinfachung ist die wirkliche Berechnung eines Leitungsvorganges mittels der Gleichungen (22a) bis (24) häufig noch ein schwieriges mathematisches Problem.[1]) Glücklicherweise lassen sich viele praktisch wichtige Fälle durch gewisse Näherungslösungen sehr einfach und mit völlig ausreichender Genauigkeit darstellen. Dabei spielt der Begriff des Längenmaßes eine wichtige Rolle.

a) Ist nämlich das Längenmaß klein (≤ 1), so darf man die Wellenverzerrung vernachlässigen. Die Energieverluste werden in diesem Falle durch den Dämpfungsfaktor

$$e^{-\beta x}, \text{ bezw. } e^{-\alpha t}$$

(Gleichungen 18, 18a) genügend berücksichtigt, den man der für eine verlustfreie Leitung geltenden Lösung (Abschnitt 4) einfach als Faktor hinzuzufügen hat.

Dieses Verfahren liefert deshalb brauchbare Ergebnisse, weil der Vorgang auf kurzen Leitungen infolge der Dämpfung merklich abgeklungen ist, bevor die Wellenverzerrung sich störend bemerkbar gemacht hat.

b) Bei sehr großen Werten des Längenmaßes, etwa 10 und mehr, darf man die Selbstinduktivität der Leitung vernachlässigen. Auf diesen langen Leitungen und Kabeln werden nämlich die Wellenimpulse durch die vereinte Wirkung der Kapazität und des Widerstandes so stark abgerundet und verflacht, daß nur langsame Stromänderungen vorkommen, bei denen in Gleichung (1) das Glied

$$L \frac{\partial I}{\partial t} \text{ neben } RI$$

vernachlässigt werden kann. Da auch das Ableitungsglied GV praktisch keine Bedeutung hat, werden hier die Gleichungen (1) und (2) mit denjenigen identisch, die für die Wärmeleitung in einem langen Stabe gelten. In dieser Form ist das Problem der Stromausbreitung in langen Kabeln zuerst von W. Thomson behandelt worden (vgl. den Artikel „Telegraphie").

Wie ein Blick auf die Werte von σ in der Tabelle auf S. 624 lehrt, fallen unter die Klasse a alle Starkstrom-Kraftübertragungsleitungen (Freileitungen bis 1000 km und Kabel bis 100 km Länge); zur Klasse b gehören insbesondere alle mehr als 300 km langen Telegraphenkabel.

Bei Fernsprechleitungen hat die Betrachtung frei fortschreitender Wellen eine geringere Bedeutung, da die Fernsprechströme wie rein periodische Vorgänge behandelt werden können; wegen dieser wird auf den Artikel „Telephonie" verwiesen.

Literatur. ***M. Abraham***, *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, Bd.* **5** *Art. 18. Leipzig 1906.* — ***C. Baur***, *Das elektrische Kabel (Fabrikation, Verlegung und Betrieb), 2. Aufl. Berlin 1910.* — ***F. Breisig***, *Theoretische Telegraphie. Braunschweig 1910.* — ***E. Cohn***, *Das elektromagnetische Feld. Leipzig 1900.* — ***A. Franke***, *Elektrotechnische Zeitschrift, Bd.* **12**, *S. 447, 458. Berlin 1891.* — ***O. Heaviside***, *Electrical papers,* **2** *vol. London 1892.* — ***Derselbe***, *Electromagnetic theory,* **3** *vol. London 1893, 1899, 1912.* — ***G. Kirchhoff***, *Ges. Abh., S. 131, 154, 182.* — ***H. Larose***, *Versch. Noten in d. Comp. rend., Bd.* **148** *bis* **152**. *Paris 1909 bis 1911.* — ***H. W. Malcolm***, *The Electrician, Bd.* **68**, *S. 876, 916, 1049; Bd.* **69**, *S. 181, 315, 491, 611, 740, 869, 980. London 1912/13.* — ***G. Mie***, *Annalen der Physik (4), Bd.* **2**, *S. 201. Leipzig 1900.* — ***W. Petersen***, *Archiv für Elektrotechnik, Bd.* **1**, *S. 233. Berlin 1912.* — ***E. Picard***, *Compt. rend., Bd.* **118**, *S. 16. Paris 1894.* — ***H. Poincaré***, *Compt. rend., Bd.* **117**, *S. 1027. Paris 1893.* — ***Derselbe***, *L'Eclairage électrique, Bd.* **40**, *S. 121, 161, 210, 241. Paris 1904.* — ***M. Pomey***, *Compt. rend., Bd.* **152**, *S. 1163. Paris 1911.* — ***Lord Rayleigh***, *Phil. Mag., Bd.* **44**, *S. 199. London 1897.* — ***Derselbe***, *Phys. Zeitschr., Bd.* **14**, *S. 313. Leipzig 1913. (Vgl. auch Elektrot. Zeitschr. 1913, S. 774.* — ***R. Rüdenberg***, *Elektrotechnik und Maschinenbau, S. 421. Wien 1913.* — ***W. Siemens***, *Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1874, S. 795.* — ***A. Sommerfeld***, *Annalen der Physik (3), Bd.* **67**, *S. 233. Leipzig 1899.* — ***C. Stille***, *Telegraphen- und Fernsprechkabelanlagen. Braunschweig 1911.* — ***J. J. Thomson***, *Notes on recent researches in electricity and magnetism. Oxford 1893.* — ***W. Thomson***, *Lond. Roy. Soc. Proc., 1855.* — ***Derselbe***, *Math. and phys. papers, Bd.* **2**, *S. 61.* — ***A. Vaschy***, *Ann. télégraphiques, Bd.* **15**, *S. 481. Paris 1888.* — ***K. W. Wagner***, *Elektromagnetische Ausgleichsvorgänge in Freileitungen und Kabeln. Leipzig 1908.* — ***Derselbe***, *Physikalische Zeitschrift, Bd.* **10**, *S. 865, 1909.* — ***Derselbe***, *Elektrotechnische Zeitschrift, 1910, S. 163, 192; 1911, S. 258, 899, 928, 947; 1912, S. 943, 979, 1289, 1321; 1913, S. 1053.* — ***Derselbe***, *Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse 1910, S. 425.* — ***Derselbe***, *Archiv der Mathematik und Physik, III. Reihe, Bd.* **18**, *S. 230. Leipzig und Berlin 1911.* — ***Derselbe***, *Archiv für Elektrotechnik, Bd.* **1**, *S. 47, Berlin 1912.* — ***A. G. Webster***, *Bull. Amer. Math. Soc., Bd.* **18**, *S. 244. New York 1912.*

K. W. Wagner.

[1]) Kurven, welche den zeitlichen Verlauf des Stromes in verschiedenen Punkten einer sehr langen Leitung darstellen, sind in dem Artikel „Telegraphie" mitgeteilt.

Kahlbaum

Georg.

Geboren in Berlin am 8. April 1853, hat nach Lehr- und Wanderjahren an den Universitäten Heidelberg, Berlin und Straßburg sich in Basel niedergelassen, wo er als Dozent und Professor der physikalischen Chemie bis zu seinem Tode, der ihn am 28. August 1905 in der Laboratoriumsarbeit ereilte, gewirkt hat.

Während er die physikalische Chemie durch wichtige Experimentaluntersuchungen bereichert hat, die sich besonders mit den Zusammenhängen zwischen Dampfdruck und entsprechenden Temperaturen für organische Stoffe befaßt haben, lag der Schwerpunkt seines Wirkens in der historischen Forschung. Das Werden und Wachsen, die Geschichte chemischer, überhaupt naturwissenschaftlicher Beobachtungen und Vorstellungen zu erforschen, dazu war er besonders ausersehen durch die ihm eigene kritische Begabung. Von seinen zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete sind die in den von ihm herausgegebenen Monographien aus der Geschichte der Chemie (Leipzig) in 8 Bänden erschienenen am wertvollsten. Sie haben reiches Licht gebracht in die Geschichte der Entstehung und Verbreitung von chemischen Theorien, sowie in die Lebensläufe unserer großen Forscher (Berzelius, Liebig, Wöhler, Schönbein). In den von ihm mit dem Historiker der Medizin K. Sudhoff 1902 begründeten „Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften" hat Kahlbaum eine große Zahl treffender höchst lebendiger und eigenartiger Besprechungen von Werken, die sich auf Geschichte der Chemie beziehen, veröffentlicht.

Literatur. *Nekrologe von **Sudhoff** und **Struntz** in den Mitteilungen zur Geschichte der Naturwissenschaften 1905, V und Ber.* 38, *4239.*

E. v. Meyer.

Kalisalze.

Vgl. den Artikel „Salzlagerstätten".

Kalorimetrie.

1. Allgemeines. Um einen Körper von einer tieferen Temperatur auf eine höhere Temperatur zu erwärmen, muß man ihm eine bestimmte Wärmemenge zuführen; umgekehrt, um ihn um das gleiche Temperaturintervall abzukühlen, muß man ihm dieselbe Wärmemenge entziehen. Die Ermittelung dieser Wärmemenge, der Wärmekapazität des Körpers zwischen der höheren und der tieferen Temperatur, ist die Aufgabe der Kalorimetrie.

Die Bestimmung irgendeiner Wärmemenge setzt das Vorhandensein einer Wärmeeinheit voraus, welche zunächst, wie jede Einheit, willkürlich gewählt werden kann. Ist die Einheit einmal festgesetzt, so erlauben die Methoden der Kalorimetrie, zu bestimmen, wievielmal die Wärmekapazität eines Körpers zwischen zwei Temperaturen größer ist als die Wärmeeinheit. Diese Verhältniszahl, bezogen auf die Masse von 1g des Körpers und auf 1° C Temperaturintervall, d. h. die Zahl, die angibt, wievielmal die 1g des Körpers um 1° C erwärmende Wärmemenge größer ist als die Wärmeeinheit, nennt man die spezifische Wärme des Körpers.

Die auf 1g und 1° C bezogene Wärmekapazität eines Körpers und seine spezifische Wärme werden also unter Zugrundelegung derselben Wärmeeinheit durch die gleiche Zahl ausgedrückt, nur ist die Wärmekapazität eine benannte, die spezifische Wärme eine unbenannte, eine reine Verhältniszahl; Wärmekapazität und spezifische Wärme stehen also zueinander in einer ähnlichen Beziehung, wie wir sie bei Dichte und spezifischem Gewicht (vgl. den Artikel „Dichte und spezifisches Gewicht" unter 1 schon früher kennen gelernt haben. — Die der Wärmekapazität und der spezifischen Wärme gemeinsame Zahl ändert sich beim Uebergang von einer Wärmeeinheit zu einer anderen.

2. Wärmeeinheiten. Kalorie. Die Wärmeeinheiten sind, ebenso wie Dichte und spezifisches Gewicht zunächst mit dem Verhalten des Wassers verknüpft worden und führen hier alle den gemeinsamen Namen Kalorie. In allen Fällen wird neben der schlechtweg Kalorie genannten Wärmeeinheit, der Grammkalorie (g-Kal), welche sich auf die Veränderung von 1g Wasser bezieht und als Einheit allein mit dem absoluten Maßsystem verträglich ist, bei großen Wärmekapazitäten noch die Kilogrammkalorie

(kg-Kal) benutzt. In den Kreisen der physikalischen Chemiker gebraucht man auch wohl die 100g-Kal, doch ist ihre Verwendung wenig gerechtfertigt und, weil leicht zu Irrtümern Veranlassung gebend, nicht empfehlenswert.

Man unterscheidet folgende Kalorien:

1. Die 15°-Kalorie (15°-Kal, Kal_{15}), die Wärmemenge, welche 1g Wasser bei 15° (von 14,5° auf 15,5°) um 1° erwärmt. Diese ursprünglich von Warburg empfohlene Kalorie ist in neuerer Zeit fast allgemein zur Geltung gelangt; die genaue Temperaturangabe war erforderlich, weil sich die spezifische Wärme des Wassers (vgl. Tab. 20b) etwas mit der Temperatur ändert.

2. Die Regnaultsche Kalorie von 0° auf 1°, die lange Zeit gebraucht worden ist; sie ist nahezu gleich 1,008 Kal_{15}.

3. Die mittlere Kalorie, der hundertste Teil der Wärmemenge, die 1 g Wasser von 0° auf 100° erwärmt; sie kann der 15°-Kalorie innerhalb der Fehlergrenzen der bisherigen Bestimmungen als gleich erachtet werden.

4. Die Eiskalorie, die zum Schmelzen von 1g Eis von 0° erforderliche Wärmemenge (vgl. den Artikel „Latente Wärme" unter 2); sie ist gleich 80,0 Kal_{15}.

5. Die Dampfkalorie, die zur Verdampfung von 1g Wasser von 100° erforderliche Wärmemenge (vgl. den Artikel „Latente Wärme" unter 3); sie ist gleich 538 Kal_{15}.

Die neuere Kalorimetrie berücksichtigt, daß jede Wärmemenge einer Arbeitsmenge äquivalent ist und mißt darum auch die Wärmemenge nach Arbeitseinheiten. Die Arbeitseinheit im absoluten CGS-System ist das Erg, d. h. diejenige Arbeit, welche 1 g an einem Orte, wo die Beschleunigung durch die Schwere gleich 1 cm/sec² wäre, um 1 cm heben würde. Der Arbeitswert der 15°-Kalorie wird zurzeit einheitlich gleich $4{,}189 \cdot 10^7$ Erg, oder da 10^7 Erg = 1 Wattsekunde oder 1 Joule sind, gleich 4,189 Wattsekunden oder Joule angenommen; in Wirklichkeit ist er wohl um etwa 1 Promille oder 4 Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle kleiner. Umgekehrt ist dann das Wärmeäquivalent von 1 Wattsekunde oder 1 Joule gleich 0,2378 Kal_{15}.

3. Spezifische Wärmen bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v. Führt man einem Körper Wärme zu, so wird in der Regel nicht die gesamte Wärmemenge dazu verbraucht, um die Temperatur des Körpers zu erhöhen; ein Bruchteil der aufgewendeten Wärmemenge dient vielmehr dazu, zugleich das Volumen des Körpers zu vergrößern, also Arbeit gegen eine äußere Kraft, den äußeren Druck zu leisten. Stellt man sich vor, daß man auf irgendwelche Weise die Ausdehnung des Körpers hindern würde, so würde der letztgenannte Bruchteil ganz fortfallen, und es würde die gesamte zugeführte Wärmemenge zur Temperaturerhöhung des Körpers verwendet werden. Um also eine gleiche Temperaturerhöhung des Körpers zu erhalten, müßte man in dem ersteren Falle der ungehinderten Ausdehnung ihm eine größere Wärmemenge zuführen, als im letzeren Falle, wo sein Volumen konstant gehalten wird. Man unterscheidet demnach zwei Arten spezifischer Wärmen, die eine c_p bei konstantem Druck, die andere c_v bei konstantem Volumen, von denen $c_p > c_v$ ist.

Bei festen und flüssigen Körpern ist die Wärmeausdehnung verhältnismäßig klein; demzufolge ist auch der Unterschied zwischen c_p und c_v nur gering. Die Thermodynamik erlaubt den Unterschied $c_p - c_v$ zu berechnen. Der experimentellen Bestimmung ist aber nur c_p zugänglich, das also für uns hier allein ein Interesse bietet.

Bei den Gasen kommt dagegen der bei ungehinderter Ausdehnung zur Leistung äußerer Arbeit verbrauchte Bruchteil der gesamten zugeführten Wärmemenge gegenüber dieser sehr wohl in Betracht und wird sogar von der gleichen Größenordnung. Infolgedessen sind auch c_p und c_v wesentlich voneinander verschieden. Beide, c_p und c_v, lassen sich experimentell ermitteln, und die kinetische Gastheorie berechnet den Unterschied zwischen beiden

$$c_p - c_v = \frac{p_0 v_0 a}{J},$$

wo v_0 das spezifische Volumen, d. h. den reziproken Wert der Dichte des Gases beim Drucke p_0, a den Ausdehnungskoeffizient des Gases und J das mechanische Wärmeäquivalent d. h. den Arbeitswert der Kalorie (vgl. unter 2) bezeichnen.

Außer c_p und c_v einzeln läßt sich auch ihr Verhältnis c_p/c_v nach unten näher zu beschreibenden Methoden bestimmen; theoretisch hat dies Verhältnis für einatomige Gase den Wert 5/3.

Die spezifischen Wärmen sind abhängig vom Druck und, wie wir es unter 2 schon bei der spezifischen Wärme des Wassers gesehen haben, auch von der Temperatur. Diesbezügliche experimentelle Ergebnisse pflegt man durch Interpolationsformeln darzustellen, die dann natürlich nur innerhalb der Versuchsgrenzen Gültigkeit haben.

Neuere Versuche, insbesondere von Nernst und seinen Schülern haben ergeben, daß die spezifische Wärme der festen Körper sehr stark abfällt, wenn man zu den tiefsten Temperaturen hinabsteigt, wie sie durch verflüssigte Gase geliefert werden. Beispielsweise sinkt die spezifische Wärme des Kupfers bei Annäherung an den Siedepunkt des Wasserstoffs (etwa −250°) auf etwa $^1/_{25}$ ihres

Wertes bei Zimmertemperatur, ja die spezifische Wärme des Diamants wird schon vorher, bei etwa — 230°, unmeßbar klein.

Die Erklärung dieser starken Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bot nach den bisherigen molekularkinetischen Anschauungen, welche eine gleichmäßige Energieverteilung im festen Körper annehmen, unüberwindbare Schwierigkeiten. Erst Einstein, der in Anlehnung an die Plancksche Quantentheorie der Strahlung auch für die Wärmebewegung eine quantenhafte Verteilung der Energie einführte, gelang es die experimentellen Befunde dem theoretischen Verständnis nahezubringen. Eine von Nernst und F. A. Lindemann abgeänderte Beziehung endlich stellt die beobachteten Resultate vollständig dar.

Man unterscheidet mittlere und wahre spezifische Wärmen. Unter der mittleren spezifischen Wärme versteht man einen Zahlenwert, der aus Beobachtungen zwischen zwei in der Regel weiter auseinander liegenden Temperaturen für dies Intervall berechnet wird. Die meisten älteren Bestimmungsmethoden lieferten solche mittleren spezifischen Wärmen. Ist die mittlere spezifische Wärme einer Substanz zwischen einer Anfangstemperatur und einer Reihe Endtemperaturen durch eine Formel wiedergegeben, so findet man die wahre spezifische Wärme bei einer Zwischentemperatur durch Integration der Gleichung.

Die neueren kalorimetrischen Methoden insonderheit die elektrischen Methoden erlauben bei der experimentellen Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen das benutzte Temperaturintervall so klein zu wählen, daß die spezifische Wärme innerhalb dieses ganzen Intervalls merklich als konstant angesehen werden kann. Die mittlere spezifische Wärme wird dann zur wahren spezifischen Wärme in diesem Intervall.

4. Atomwärme. Molekularwärme. Gesetz von Dulong und Petit. In manchen Fällen ist es von Vorteil und erleichtert die Ueberlegungen, wenn man die spezifische Wärme nicht auf 1 g der Substanz, sondern auf ein Grammatom oder ein Grammolekül bezieht, d. h. nicht die gewöhnlichen spezifischen Wärmen c_p und c_v, sondern die Atomwärmen oder Molekularwärmen, das sind die mit dem Atomgewicht oder dem Molekulargewicht M multiplizierten spezifischen Wärmen $Mc_p = C_p$, $Mc_v = C_v$ in Rechnung setzt. Beispielsweise nimmt der unter 3 mitgeteilte Ausdruck für $c_p - c_v$ bei einem vollkommenen, d. h. bei einem Gase, in dem die Ausdehnung nicht von einer inneren Arbeitsleistung begleitet ist, die einfachere Form an

$$C_p - C_v = R,$$

wo R = 1,985 die sogenannte Gaskonstante bedeutet.

Eine andere Beziehung ist das Dulong-Petitsche Gesetz, welches besagt, daß die Atomwärme für die verschiedenen chemischen Elemente im festen Aggregatzustand ungefähr denselben Wert 6,4 hat. Infolge der neueren Resultate über die starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme (vgl. unter 3) ist dies Gesetz entsprechend zu modifizieren.

5. Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_p bei konstantem Druck. Allgemeines. Unter allen Bestimmungsmethoden nimmt die Mischungsmethode, die auf dem Wärmeausgleich zweier miteinander in direkte Mischung oder Berührung gebrachten Massen beruht, den ersten Platz ein. Ihr Anwendungsgebiet ist ein überaus reichhaltiges und außer dem hier gedachten Zwecke dient sie fast ausschließlich zur Messung der verschiedenen Arten auftretender Wärmemengen, worüber im Artikel „Latente Wärme" Näheres verzeichnet ist. — Einige besonders interessante Apparate, welche gleichfalls die Mischungsmethode zur Voraussetzung haben, sollen weiter unten erläutert werden; es sind das der Kalorifer von Andrews, die Berthelotsche kalorimetrische Bombe und das Junkerssche Kalorimeter.

Nachdem einmal die Schmelz- und Verdampfungswärme mit Hilfe der Mischungsmethode bestimmt war (vgl. den Artikel „Latente Wärme" unter 2 und 3), lag es nahe, die hierfür gefundenen Werte als bekannt anzunehmen und mit ihrer Hilfe wieder spezifische Wärmen zu ermitteln. Auf dieser Ueberlegung beruhen das Eiskalorimeter und das Dampfkalorimeter, von denen namentlich das erstere zeitweilig große Verbreitung gefunden hatte.

Nur noch historisches Interesse besitzt die von Dulong und Petit in die Meßtechnik eingeführte Erkaltungsmethode, die zwar nur einer geringen Genauigkeit fähig ist, hier aber doch der Vollständigkeit halber besprochen werden soll.

Endlich treten in neuerer Zeit die elektrischen Methoden mehr und mehr in den Vordergrund. Die erste von Pfaundler angegebene Methode benutzt noch die gewöhnliche Form des Mischungskalorimeters und Wasser dient als Vergleichsflüssigkeit. Die neueren Methoden machen sich auch hiervon frei und erhalten den Charakter absoluter Messungen; man bestimmt also so nicht mehr die spezifischen Wärmen, sondern direkt Wärmekapazitäten in absolutem Maße.

6. Mischungsmethode. Die Mischungsmethode läßt sich mit geringfügigen Modi-

fikationen zur Bestimmung der spezifischen Wärme von festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen anwenden. Wir wählen den Fall eines festen Körpers als Beispiel. Als Kalorimeter dient ein mit Flüssigkeit, im einfachsten Falle mit Wasser von der Temperatur T_1 gefülltes passend großes Gefäß. Wird der feste Körper auf die höhere Temperatur T_3 erwärmt und dann in das Kalorimeter geworfen, so werden beide ihre Temperatur ändern, der feste Körper wird sich abkühlen, das Wasser im Kalorimeter wird sich erwärmen und beide zusammen werden schließlich die gleiche, zwischen T_1 und T_3 gelegene Temperatur T_2 annehmen.

Ist m die Masse des festen Körpers und c seine unbekannte mittlere spezifische Wärme zwischen T_2 und T_3, ferner w die Masse der Kalorimeterflüssigkeit mit der bekannten mittleren spezifischen Wärme zwischen T_1 und T_2 c_w, so ist klar, daß die letztere durch die Berührung mit dem festen Körper, da sie sich von T_1 auf T_2 erwärmte, die Wärmemenge $c_w . w . (T_2 - T_1)$ aufgenommen, der feste Körper, der sich von T_3 auf T_2 abgekühlt hat, die Wärmemenge $c . m . (T_3 - T_2)$ abgegeben hat. Beide Wärmemengen müssen, wenn keine Verluste stattgefunden haben, einander gleich, also

$$c . m . (T_3 - T_2) = c_w . w . (T_2 - T_1)$$

sein, woraus folgt

$$c = c_w . \frac{w}{m} . \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_2} .$$

Ist die Kalorimeterflüssigkeit Wasser, so ist c_w nahezu gleich 1 und kann, solange es nicht auf höchste Genauigkeit ankommt, innerhalb der hier in Frage kommenden, um Zimmertemperatur herum gelegenen Temperaturen durchweg gleich 1 gesetzt werden. Für andere Kalorimeterflüssigkeiten kann c_w aus der Tabelle 20b am Schlusse dieses Artikels entnommen werden.

So einfach im Prinzip, ebenso umständlich und, man möchte fast sagen, schwierig ist die Mischungsmethode in ihrer praktischen Ausführung. Die Methode birgt eine Reihe von Fehlerquellen, die, da sie nur schwer ihrem genauen Betrage nach in Rechnung gesetzt werden können, den Wert der Messungen oft erheblich herabdrücken. Nur die hauptsächlichsten Fehlerquellen sollen hier angedeutet werden.

Bei der Ableitung der obigen Gleichung war vorausgesetzt worden, daß die ganze von dem Körper abgegebene Wärmemenge von der Kalorimeterflüssigkeit aufgenommen werde. In Wirklichkeit nehmen an dieser Wärmeaufnahme aber auch alle festen Teile des Kalorimeters teil, z. B. die Gefäßwandungen, die Rührvorrichtung, die zu einem schnellen Temperaturausgleich zwischen festem Körper und Flüssigkeit in Betrieb gesetzt werden muß, das ins Kalorimeter tauchende Thermometer u. a. m. Man hilft sich hier einerseits dadurch, daß man die Massen aller dieser festen Teile möglichst klein macht, z. B. die Gefäßwandungen aus sehr dünnem Blech herstellt, andererseits, daß man für Gefäßwandungen, Rührer usw. Materialien mit möglichst geringer spezifischer Wärme, wie Silber, Platin u. dgl. benutzt. Der unvermeidliche Rest der festen Bestandteile des Kalorimeters wird in die Rechnung eingeführt, indem man für die einzelnen Teile das Produkt aus Masse und spezifischer Wärme bildet. Die Summe aller dieser Produkte ergibt ihren Wasserwert, d. h. den Betrag, um den man die Masse des Wassers als Kalorimeterflüssigkeit rechnerisch vermehren muß, um von dem Einfluß der festen Teile des Kalorimeters absehen zu können. — Rein experimentell kann man in der Weise verfahren, daß man einen Vorversuch mit einem festen Körper bekannter spezifischer Wärme ausführt, in der vorstehenden Gleichung $c_w = 1$ oder nahezu gleich 1 setzt und w als Unbekannte ermittelt. Das so gefundene w, das die Summe des Kalorimeterwassers w_1 und des Wasserwertes W des Kalorimeters darstellt, wird dann wie vorher bei der Berechnung des Wasserwertes späteren Messungen zugrunde gelegt.

Mit der zweiten Fehlerquelle betreten wir das Gebiet, das für alle kalorimetrischen Messungen in stärkerem oder geringerem Grade den wundesten Punkt bildet; das sind die Wärmeverluste. Im Laufe eines Versuches findet nämlich nicht nur ein Wärmeaustausch innerhalb des Kalorimeters statt, sondern auch zwischen Kalorimeter und Umgebung, sobald beide eine verschiedene Temperatur haben, oder infolge der Erwärmung des Kalorimeters während des Versuches eine verschiedene Temperatur erhalten. — Auch hier gilt als oberste Pegel, die Wärmeverluste möglichst herabzudrücken, indem man das Kalorimetergefäß außen poliert, es auf eine die Wärme schlecht leitende Unterlage stellt und mit schlechten Wärmeleitern umgibt oder in ein Bad konstanter Temperatur einsetzt; oft mögen in dieser Hinsicht auch die neuerdings zur Aufbewahrung verflüssigter Gase viel benutzten Vakuummantelgefäße gute Dienste tun. — Den Einfluß der naturgemäßen Erwärmung des Kalorimeters sucht man durch einen von Rumford angegebenen Kunstgriff zu eliminieren, der darin besteht, daß man die Anfangstemperatur des Kalorimeters ebensoviel unterhalb der Temperatur der Umgebung einstellt, wie die erwartete Endtemperatur oberhalb derselben liegt. Wärmezu- und -ableitung heben sich dann

im wesentlichen auf. Bedingung für Anwendbarkeit dieses Kunstgriffes ist, die Temperaturerhöhung im Kalorimeter klein zu halten; angemessen ist etwa eine Steigerung durch den Versuch um 5°. — Die experimentelle Bestimmung der Wärmeverluste während des Versuches stellt große Anforderungen an die Geschicklichkeit und Umsicht des Beobachters. Die Methoden hierfür sind den jeweiligen Zwecken anzupassen und entziehen sich darum einer kurzen Beschreibung. Im Prinzip laufen alle Methoden darauf hinaus, den Temperaturgang im Kalorimeter vor und nach dem eigentlichen Versuche (Vorperiode und Nachperiode) in genauer Abhängigkeit von der Zeit zu ermitteln. Die graphische oder rechnerische Extrapolation der Verhältnisse der Vor- und Nachperiode erlaubt Annahmen über das wahrscheinliche Verhalten des Kalorimeters während des eigentlichen Versuches zu machen, wenn es auch während dieser Zeit sich selbst überlassen geblieben wäre. Dies in Verbindung mit den wirklich beobachteten Tatsachen führt zur Ableitung eines korrigierten Wertes der gesuchten spezifischen Wärme.

Zur Messung der Temperaturerhöhung im Kalorimeterwasser bedient man sich meist des Quecksilberthermometers. Vielfach im Gebrauch sind die sogenannten Beckmannthermometer, die nur einen geringen, durch Veränderung der wirksamen Quecksilbermenge für verschiedene Temperaturen benutzbaren Skalenumfang mit großer Gradlänge besitzen. In neuerer Zeit verwendet man auch Platinwiderstandsthermometer, die vor den Quecksilberthermometern den Vorzug der geringeren Trägheit besitzen.

Als Kalorimeterflüssigkeit dient meist Wasser, wie es auch in der voraufgehenden Skizzierung der Methode angenommen ist. Ist Wasser nicht zulässig, etwa weil sich der zu untersuchende Körper unter Entbindung von Lösungswärme in Wasser löst oder sonst mit Wasser eine chemische Reaktion eingeht, so verwendet man statt Wasser auch wohl andere Flüssigkeiten, z. B. Anilin oder Toluol, von bekannter spezifischer Wärme. Auch bei höherer Temperatur als Zimmertemperatur ist Wasser nicht anwendbar, weil es hier merklich verdampft und dabei Wärme bindet (Verdunstungskälte), die sich dann der Messung im Kalorimeter entzieht. Man verwendet in solchen Fällen hochsiedende Flüssigkeiten mit geringer Dampfspannung, z. B. Paraffinöl.

Die Anwendung der Mischungsmethode erfolgt für feste Körper und Flüssigkeiten im wesentlichen in derselben Form. Beide werden zunächst in einem durch siedende Flüssigkeiten oder Dämpfe äußerlich geheizten, gegen die äußere abkühlende Luft sorgfältig geschützten Raume bis zu einer konstanten Temperatur erwärmt und dann in das Kalorimeter geworfen. Eine interessante Form des Erhitzungsgefäßes ist von Neumann erdacht und von seinen Schülern viel benutzt. Sie ist (Fig. 1) einem großen

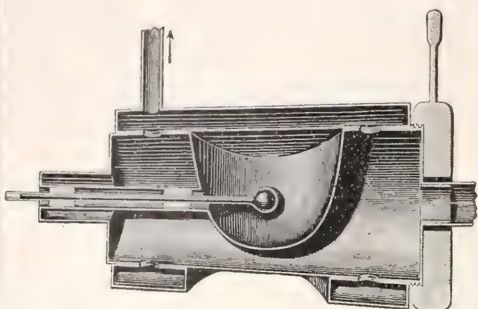


Fig. 1.

Hahne vergleichbar, dessen Küken eine Höhlung zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz enthält. Dieser Höhlung, in welche von der Seite her ein Thermometer eingeführt ist, entspricht im Hahnmantel eine gleichweite Oeffnung. Das Ganze wird mittels durchströmenden Dampfes geheizt; ist die gewünschte Temperatur erreicht, so hat man nur nötig, das Küken im Hahnkörper zu drehen, um die Substanz, deren spezifische Wärme bestimmt werden soll, ins Kalorimeter fallen zu lassen.

Aehnliche Erhitzungseinrichtungen wie für feste Körper können auch für Flüssigkeiten zur Anwendung kommen. Zu berücksichtigen ist dann aber, daß bei benetzenden Flüssigkeiten nicht die ganze Masse aus dem Erhitzungsgefäß ins Kalorimeter gelangt, wofür Korrektionen eingeführt werden müssen. Man kann die Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit in Glas- oder Metallgefäße eingeschlossen erhitzt und mit diesen zusammen ins Kalorimeter befördert. In diesem Falle muß die spezifische Wärme der Gefäßsubstanz bekannt sein oder sie ist besonders zu bestimmen, um in die Rechnung eingeführt zu werden.

Eine eigenartige Anordnung der Mischungsmethode ist kürzlich von Callendar zur Bestimmung der Aenderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur angewendet. Zwischen einem warmen (T_3) und einem kalten (T_1) Reservoir fließt ein konstanter Wasserstrom im Kreislauf. Die in beiden Richtungen fließenden Stromteile begegnen sich zwischen beiden Reservoiren und tauschen hier, ohne sich zu

mischen, lediglich durch Leitung Wärmemengen aus, so daß sie diesen Teil der Anordnung, der vorher wärmere mit der Temperatur T_2, der vorher kältere mit der Temperatur T_4 verlassen. Dann ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen T_2 und T_3 gleich der mittleren spezifischen Wärme zwischen T_1 und T_4. Durch systematische Aenderung der verschiedenen Temperaturen T hat Callendar die spezifische Wärme des Wassers im ganzen Intervall 0 bis 100° bestimmt.

Man könnte daran denken, die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase und Dämpfe ebenso vorzunehmen, wie diejenige der Flüssigkeiten, nämlich in der Art, daß man die Gase in ein Gefäß einschließt, mit diesem erwärmt und das Ganze in das Kalorimeter einsenkt. Doch ist dieser Weg wegen der kleinen spezifischen Wärme der Gase ungangbar. Während bei Flüssigkeiten die Wärmekapazität der Gefäßwandung in die Rechnung nur als Korrektion gegenüber der Wärmekapazität der Flüssigkeit in Betracht kam, ist sie gegenüber der Gasfüllung so groß, daß sie deren Wärmekapazität in die Rolle der Korrektion zwingt und damit unbestimmbar macht. Auch die Einführung einer größeren Gasmenge unter Druck in das Umhüllungsgefäß schafft im allgemeinen keine Abhilfe, da der verstärkte Druck auch eine Verstärkung der Wandungen des Gefäßes nötig macht und sich die Masse des Gefäßes also in ähnlicher Weise vergrößert wie die Masse des Gases (vgl. aber unter 17).

Die Schwierigkeit wird durch eine zuerst von Delaroche und Bérard (1813) angegebene, später von Regnault zu hoher Vollkommenheit ausgebildete Modifikation der Mischungsmethode behoben. Man operiert nämlich nicht mit einer beschränkten Gasmenge, sondern man schickt das Gas, nachdem es vorher in metallischen Schlangenwindungen erhitzt ist, in einem konstanten Strome durch das Kalorimeter. Dabei tritt das Gas nicht direkt in die Kalorimeterflüssigkeit ein, weil hierbei die Lösungswärme des Gases in der Flüssigkeit das Resultat verfälschen, in noch höherem Maße aber andere Unzuträglichkeiten auftreten würden, sondern das Gas passiert eine im Kalorimeter angeordnete Kühlschlange, mittels welcher es die ganze, der gemessenen Temperaturerhöhung des Kalorimeters entsprechende Wärmemenge an dieses abgibt; zwecks besseren Wärmeausgleiches ist die Kühlschlange mit Metallspänen angefüllt. — Die benötigten Gase kann man, wenn es sich um weniger kostbare Materialien handelt, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff usw., Stahlbomben entnehmen, in welchen sie unter Druck im Handel käuflich sind; in diesem Falle muß man die Verunreinigungen des Gases bestimmen und ihrem Einfluß auf die Größe der experimentell ermittelten spezifischen Wärme der Hauptsubstanz Rechnung tragen. Die Menge des durch das Kalorimeter geschickten Gases wird in Annäherung aus der Druckabnahme in der Stahlflasche ermittelt; genauer kann sie mit Hilfe einer in den Gasweg eingeschalteten Gasuhr oder mittels eines Glockengasometers bestimmt werden, in dem man das das Kalorimeter verlassende Gas auffängt. Bei kostbareren oder chemisch reinen Gasen muß man dieselbe Gasmenge mehrfach benutzen, d. h. man muß das Gas in einem geschlossenen Stromkreise in dauernder Wiederholung durch den Erhitzer und das Kalorimeter treiben. Ueber eine mögliche Anordnung hierfür und über die Messung der Gasmenge vgl. unter 16.

Besondere Sorgfalt ist auf die Bestimmung der Wärmeverluste zu verwenden, die recht hohe Beträge erreichen können. Man beobachtet auch hier Vor- und Nachperiode im Kalorimeter, während der das Versuchsgas durch einen Nebenweg am Kalorimeter vorbei geleitet wird. Beginn und Ende des eigentlichen Versuches können durch Umsteuerung von Hähnen, die während dieser Zeit das Gas ins Kalorimeter eintreten lassen, scharf begrenzt werden. Außerdem sind die Wärmeverluste von der Geschwindigkeit des durchströmenden Gases abhängig; man beobachtet deshalb bei verschiedenen Geschwindigkeiten und eliminiert so diesen Einfluß.

Als Beispiel für eine Anordnung der skizzierten Art stellt Figur 2 das Versuchsschema dar, welches Holborn und Henning in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Bestimmung der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfes verwendeten. K ist das eigentliche Kalorimeter, in das der Dampf von A aus eintrat und das er über G verließ, um in der flachen Kapsel C kondensiert zu werden. Das Kalorimeter war mit Paraffinöl gefüllt, dessen Temperatur durch das Platinthermometer Thp oder das Quecksilberthermometer Th gemessen wurde; es befand sich in einem großen Rübölbade, das mittels der Heizspule H' elektrisch auf 115° geheizt und durch den Rührer R kräftig durchgemischt wurde. Die Menge des das Kalorimeter passierenden Wasserdampfes wurde durch Wägung des Kondensats in C ermittelt.

7. Kalorifer von Andrews. Eine bequeme, wenn auch nicht sehr genaue Methode zur Vergleichung der spezifischen Wärme zweier Flüssigkeiten bedient sich eines Wärmeträgers, eines Körpers mit einer bestimmten Wärmekapazität, die er in zwei

verschiedenen Versuchen an die beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten abgibt. Um die Versuchsbedingungen in beiden Fällen einander möglichst gleich zu machen, bringt

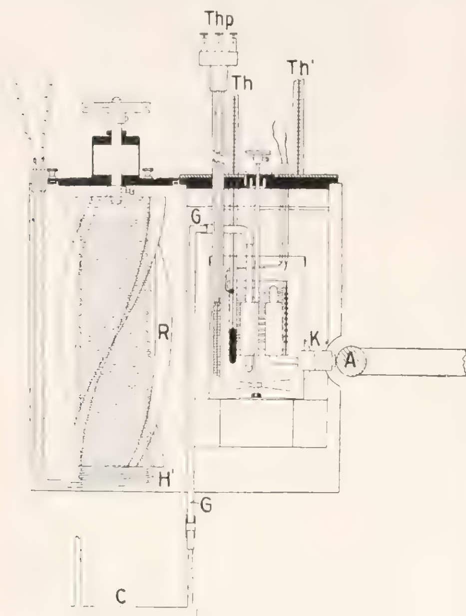


Fig. 2.

man beide Flüssigkeiten in gleicher Menge nacheinander in ein und dasselbe Kalorimeter. Trotzdem erheischt auch hier die Erreichung größerer Genauigkeit sorgfältiges Studium der Vor- und Nachperiode.

Der Wärmeüberträger (Kalorifer) von Andrews ist ein gläsernes thermometerähnliches Gefäß, das etwa 100 g Quecksilber enthält; der angesetzte Stiel trägt in größerer Entfernung voneinander zwei Marken, eine obere und eine untere, vergleichbar dem Siedepunkt und Eispunkt eines gewöhnlichen Thermometers. Man erhitzt den Wärmeüberträger über der Flamme, besser noch im Quecksilberbade so lange, bis der Quecksilberfaden im Stiel über die obere Marke gestiegen ist. Dann läßt man das Instrument langsam erkalten und senkt es in dem Augenblick, in dem das sich zusammenziehende Quecksilber die obere Marke gerade passiert, ins Kalorimeter, aus welchem es schnell wieder entfernt wird, wenn das Quecksilber die untere Marke erreicht hat.

Sind c_1, m_1, ΔT_1 spezifische Wärme, Masse und Temperaturerhöhung für eine Flüssigkeit, c_2, m_2, ΔT_2 dieselben Größen für eine zweite Flüssigkeit und W der Wasserwert des Kalorimeters, so ist abgesehen von den Korrektionen die durch den Wärmeüberträger zugeführte Wärmemenge im einen Falle $(c_1m_1+W)\Delta T_1$, im anderen Falle $(c_2m_2+W)\Delta T_2$, also gilt $(c_1m_1+W)\Delta T_1 = (c_2m_2+W)\Delta T_2$. Ist der Wasserwert des Kalorimeters klein gegen die Flüssigkeitsmassen, wählt man ferner $m_1=m_2$ und nimmt nun als die zweite Flüssigkeit Wasser, für das bei Zimmertemperatur nahezu $c_2=1$ gesetzt werden kann, so ist $c_1=\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}$, die gesuchte spezifische Wärme wäre also in diesem Falle in erster Annäherung gleich dem Verhältnis der Temperaturerhöhungen in beiden Versuchen.

Die Zusammensetzung des Kalorifers aus zwei Materialien (Glas und Quecksilber) fordert gleichmäßige Abkühlung des Instrumentes, sobald sich das Quecksilberende der unteren Marke nähert. Denn nur dann hat man eine Gewähr dafür, daß beim Passieren dieser Marke auch wirklich immer die gleiche Wärmemenge ans Kalorimeter abgegeben ist. Kühlt man beispielsweise sehr schnell ab, so sinkt die Temperatur der Glashülle schneller als diejenige des Quecksilbers, das Instrument zeigt also zu hoch und hat somit beim Passieren der unteren Marke mehr Wärme an das Kalorimeter abgegeben, als später in Rechnung gesetzt wird. Man schränkt die Größe dieser Fehlerquelle dadurch ein, daß man den Versuch so einrichtet, daß die Endtemperaturen des Kalorimeters in beiden Versuchshälften einander nahezu gleich sind und nur wenig unterhalb derjenigen Temperatur liegen, die dem Stande des Quecksilbers an der unteren Marke bei gleichmäßiger Durchwärmung des Kalorifers entspricht.

8. Quecksilberkalorimeter. Das Quecksilberkalorimeter ist in gewisser Weise eine Umkehrung des Andrewsschen Kalorifers.

In ein größeres geschlossenes und mit Quecksilber gefülltes Gefäß ist ein nach außen offenes reagenzglasähnliches Röhrchen eingesetzt. Schüttet man in dies Röhrchen eine Flüssigkeit, deren Temperatur höher ist als diejenige des Quecksilbers, so gibt sie Wärme an dieses ab. Die hierdurch hervorgerufene Volumenvergrößerung wird an einem angesetzten Steigrohr abgelesen und erlaubt die spezifische Wärme der eingeschütteten Substanz zu berechnen. — Die Volumveränderung des Quecksilbers ist in erster Annäherung der zugeführten Wärmemenge proportional — in Wirklichkeit haben wir es ja nur mit der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Gefäße zu tun; hieraus berechnet sich die spezifische Wärme der eingeführten Substanz nach der Mischungsregel. — Das Kalorimeter wird mit Wasser oder einer anderen Substanz, deren spezifische Wärme bekannt ist, geeicht;

besser noch mit Hilfe einer bekannten chemischen Reaktion (vgl. den Artikel „Latente Wärme").

Das ursprünglich von Favre und Silbermann angegebene Quecksilberkalorimeter ist in der Folge mehrfach abgeändert und verbessert. Seine Bedeutung liegt weniger auf dem Gebiet der Bestimmung von spezifischen Wärmen; es dient vielmehr wesentlich der experimentellen Ermittelung von Reaktionswärmen, Wärmetönungen u. dgl.

9. Kalorimetrische Bombe. Die kalorimetrische Bombe ist ein mit Platin (Berthelot) oder mit Email (Mahler) ausgekleidetes dickwandiges eisernes Gefäß und dient fast ausschließlich zur Bestimmung von Verbrennungswärmen. Die zu untersuchende Substanz befindet sich inmitten der Bombe auf einem Tellerchen. Nach erfolgtem Abschluß der Bombe mittels aufschraubbarem Deckel wird die Bombe durch ein Rohr mit Sauerstoff aus käuflichen Stahlflaschen unter Druck, 25 bis 30 Atmosphären, gefüllt. Die Einleitung der Verbrennung oder der Explosion wird auf elektrischem Wege durch einen Funken oder einen glühenden Draht bewirkt.

Während der Verbrennung befindet sich die Bombe in einem Wasserkalorimeter, aus dessen Temperaturerhöhung die entwickelte Wärmemenge nach der Mischungsregel gefunden wird. — Die Konstanten des Wasserkalorimeters, sein Wasserwert u. a. müssen in der gewöhnlichen Weise bestimmt und in Rechnung gesetzt werden. Außerdem muß man den Wasserwert der Bombe nebst allem Zubehör kennen. Früher wurde dieser mit Hilfe einer bekannten Verbrennung oder einer anderen bekannten chemischen Reaktion bestimmt (z. B. liefert die Verbrennung von 1 g Naphthalin 9668, Benzoesäure 6330, Rohrzucker 3950 g-Kal). Neuerdings führt man der Bombe eine gemessene elektrische Energie zu (vgl. unter 14) (Jaeger und v. Steinwehr) und beobachtet die hierbei auftretende Temperaturerhöhung im Kalorimeter. — Da der Wasserwert der Bombe, deren Wandung wegen der hohen vorkommenden Drucke sehr stark sein muß, gegenüber der zu messenden Verbrennungswärme recht erheblich ins Gewicht fällt, so muß bei den Messungen große Genauigkeit angestrebt werden.

10. Junkerssches Kalorimeter. Das Junkerssche Kalorimeter dient zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Gasen, insbesondere von Leuchtgas. Das verbrennende Gas wirkt erhitzend auf einen in einem Rohre vorbeigeführten Wasserstrom ein. Man bestimmt die Menge m des in 1 Sekunde das Rohr durchfließenden Wassers in Gramm, sowie den Temperaturunterschied ΔT des ein- und des austretenden Wassers; das Wasser nimmt dann in jeder Sekunde $m.\Delta T$ g-Kal von dem verbrennenden Gase auf. Ist andererseits die in der Sekunde verbrennende Gasmenge M, ebenfalls in Gramm gemessen, so ist die Verbrennungswärme des Gases $\frac{m}{M}.\Delta T$ Kal. Die Wärmeverluste sind gesondert durch Variation der Versuche (Geschwindigkeit des Wasserstroms, Gasmenge) zu bestimmen und in Rechnung zu setzen. — Das Prinzip des Junkersschen Kalorimeters werden wir später unter den elektrischen Methoden, bei der Methode der kontinuierlichen Strömung wiederfinden (vgl. unter 16).

11. Eiskalorimeter. Die einfachste Form des Eiskalorimeters wurde von Black bereits in der Mitte des 18. Jahrhunderts in die Wissenschaft eingeführt. Sie besteht aus nichts weiter als einem mit Höhlung versehenen Eisblock, der mit einer ebenen Eisplatte abgedeckt wird. Um verhältnismäßig recht genaue Resultate zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: Man tupft zunächst mit einem Schwämmchen alles in der Höhlung vorhandene Wasser aus, so daß diese ganz trocken erscheint. Dann führt man schnell den auf die Temperatur T^0 C gleichmäßig erhitzten Versuchskörper in die Höhlung ein, verschließt diese mit dem Eisdeckel und wartet einige Zeit, bis man annehmen kann, daß sich der Körper auf die Temperatur des schmelzenden Eises abgekühlt habe. Nun hebt man den Eisdeckel ab und entfernt mit einem zweiten vorher gewogenen Schwämmchen alles Wasser, welches sich in der Eishöhlung gebildet hat, auch dasjenige, welches etwa dem Versuchskörper anhaftet. Durch erneute Wägung des Schwämmchens erhält man als Differenz beider Wägungen die im Schmelzprozeß gebildete Wassermenge; sie sei m g. — Da zum Schmelzen von 1 g Eis 80 g-Kal nötig sind, so bedeutet das, daß der erwärmte Körper bei der Abkühlung von T^0 auf 0^0 im ganzen 80m g-Kal abgegeben hat. Hatte dieser Körper selbst die Masse M, so ist also seine mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und T^0 $c = \frac{1}{T} \cdot \frac{m}{M} \cdot 80$.

Lavoisier und Laplace verwendeten später statt des Eisblockes ein ummanteltes Gefäß, dessen Mantel mit kleinen Eisstückchen gefüllt war, von denen das Schmelzwasser durch eine Oeffnung im Boden frei abfließen konnte. Um Schmelzung des Eises durch von außen zutretende Wärme tunlichst zu verhindern, war das Ganze nochmal durch eine Eispackung umgeben, auch durch einen wärmeisolierten Deckel geschützt. Man bestimmt hier die Menge des abfließenden Schmelzwassers durch Wägung oder im Meß-

zylinder, wobei man die Genauigkeit des Resultates wie beim Mischungskalorimeter durch Beobachtung einer Vor- und Nachperiode erhöhen kann.

Die oben hingeschriebene Beziehung für die spezifische Wärme setzt zu ihrer Gültigkeit voraus, daß die zugeführte Wärme lediglich zur Eisschmelze verwendet wird, nicht mehr zur Temperaturerhöhung unter 0° unterkühlten Eises. Diese Bedingung ist nicht ganz leicht zu erfüllen. Nur langes Stehenlassen der vorbereiteten Versuchsanordnung vor Beginn der Beobachtung kann vor dieser Fehlerquelle schützen.

Einen ganz neuen Weg betrat Bunsen mit der Konstruktion des nach ihm benannten und seither viel gebrauchten Eiskalorimeters. Bunsen bestimmte zwar auch die Menge des geschmolzenen Eises, aber nicht wie seine Vorgänger durch Wägung des Schmelzwassers, sondern aus der Volumverminderung, die das Eis beim Schmelzen erfährt. Anderweitig ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß 1 g Eis von 0° das Volumen 1,0908 ccm, 1 g Wasser von 0° dagegen den Raum von 1,0001 ccm einnimmt. Beim Schmelzen von 1 g Substanz tritt also eine Volumenverminderung um 0,0907 ccm ein; umgekehrt: lehrt die Beobachtung, daß sich das Volumen um 1 ccm vermindert hat, so beweist das, daß eine Eismenge 1/0,0907 g = 11,03 g geschmolzen ist.

Eine der neueren Formen des Bunsenschen Eiskalorimeters (vgl. z. B. Müller-Pouillet II 2. 9. Aufl. S. 306) stellt Figur 3 dar. Das eigentliche Kalorimeter ist ein etwa 6 cm weites Rohr, in welches von oben her ein engeres reagenzglasähnliches Rohr P eingeschmolzen ist. Das Kalorimeterrohr verjüngt sich nach unten in ein weiteres Kapillarrohr Q, das zweimal im rechten Winkel umgebogen neben dem Kalorimeterrohr nach oben aus der Eispackung S, die das Ganze umgibt, herausführt. Das Kalorimeterrohr ist um das reagenzglasähnliche Rohr herum mit einem Eismantel E, der dann noch verbleibende Raum mit Wasser W gefüllt. Nach außen hin wird das Wasser durch Quecksilber Q begrenzt, welches auch noch das Kapillarrohr erfüllt und in ein engeres horizontal verlaufendes Kapillarrohr R übertreten kann; R ist mittels des Gummistopfens K in den Hals F des Rohres Q luftdicht eingesetzt. Zur Erhöhung der Genauigkeit kann an die Stelle des Stopfens ein Schliff treten; auch wird man zwischen K und R zweckmäßigerweise noch ein seitliches, mit Hahn verschließbares Rohr zwecks genauer Dosierung der in Q und R enthaltenen Quecksilbermenge einschalten.

Fig. 3.

Die Füllung des Kalorimeterrohres mit destilliertem Wasser und dem dies abschließenden Quecksilber bietet keine wesentliche Schwierigkeit. Die Bildung des Eismantels erfolgt von innen her, durch Abkühlung im eingeschmolzenen Röhrchen P. Man füllt das Röhrchen P mit einer Kältemischung (z. B. Schnee und Kochsalz, die eine Temperaturerniedrigung auf —21° C ergeben); besser noch füllt man die Kältemischung nicht direkt in das Rohr P ein, da sie sich später aus diesem mit ihren letzten Spuren nur unbequem entfernen läßt, sondern man schließt sie in ein engeres Glasrohr ein, das man in das Rohr P hineinstellt. Um die Wärmeübertragung zu erleichtern, wird dann P teilweise mit Alkohol J gefüllt, der auch später bei den eigentlichen Versuchen mit dem gleichen Zweck gute Dienste leistet.

Um mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter die spezifische Wärme eines Körpers von der Masse M zu bestimmen, erwärmt man ihn zunächst wieder auf eine höhere Temperatur T und läßt ihn alsdann in das Röhrchen P fallen, das man, um die Wärmeableitung nach außen zu verhindern, schnell mit einem Kautschukstopfen K′ verschließt. In demselben Maße wie sich der Körper abkühlt, wird Eis geschmolzen, das Volumen Eis + Wasser verringert sich und infolgedessen wird Quecksilber in das Innere des Kalorimeters eingesaugt. Man beobachtet das Volumen v des eingesaugten Quecksilbers an dem zu diesem Zwecke geteilten und kalibrierten genügend langen horizontalen Rohre R. Die mittlere spezifische Wärme des Versuchskörpers zwischen 0 und T° berechnet sich dann zu

$$c = \frac{1}{T} \cdot \frac{v}{M} \cdot 11{,}03 \times 80{,}0 = \frac{1}{T} \cdot \frac{v}{M} \cdot 882.$$

Obwohl das Kalorimeter durch den Eismantel S geschützt ist, und man diesen in der Regel noch durch einen weiteren Mantel A umgibt, steht das Kalorimeter doch dauernd unter der Wirkung äußerer Wärmeeinflüsse. Infolgedessen wird sich der Quecksilberfaden in R ständig in — wenn auch meist nur geringer — Bewegung

befinden, die man wieder in Vor- und Nachperiode zu beobachten und in Rechnung zu stellen hat.

Die genaue Kalibrierung der Kapillare R kann umgangen werden, wenn man das Kalorimeter empirisch eicht, d. h. die Fadenverschiebung bestimmt, wenn in das Kalorimeterrohr P eine bekannte Wärmemenge eingeführt wird. Statt zu diesem Zwecke einen erwärmten Körper von bekannter spezifischer Wärme zu benutzen, eicht man besser mit einer genau gemessenen elektrischen Energie (vgl. unter 14).

Die mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter erreichbare Genauigkeit kann dadurch erheblich vermehrt werden, daß man die eingesaugte Quecksilbermenge nicht aus der Kuppenverschiebung im Kapillarrohr R, sondern durch Wägung bestimmt. Zu diesem Zwecke wird das Rohr R kurz gehalten und an seinem Ende nach unten gebogen. Es taucht dort in ein untergesetztes Gefäß unter Quecksilber ein. Die eingesogene Quecksilbermenge wird als die Differenz der Wägungen dieses Gefäßes vor und nach dem Versuch gefunden. Selbstverständlich darf der Quecksilberfaden nicht durch eine Luftblase oder dgl. unterbrochen sein, vielmehr muß die ganze Verbindung vom Innern des Kalorimeters bis zum untergesetzten Gefäß mit Quecksilber gefüllt sein. Besondere Sorgfalt ist endlich darauf zu verwenden, daß das Quecksilber bei Entfernung des untergesetzten Gefäßes vom Rohrende immer in derselben Weise abreißt; man erreicht das nach dem Vorgange von Schuller und Wartha dadurch, daß man das abwärts gebogene Ende des Rohres in der Flamme zu einer kleinen birnenförmigen Erweiterung aufbläst und das Ende dann so abschleift, daß eine ganz feine Oeffnung entsteht.

Zur Berechnung der durch Wägung erhaltenen Resultate diene die Angabe, daß 0,015 48 g Quecksilber der 15⁰-Kalorie entsprechen. Sind also bei einem Versuch m g Quecksilber eingesaugt, so hat das Kalorimeter $\frac{m}{0{,}01548}$ 15⁰-g-Kal aufgenommen. Ist dies durch Einwerfen eines Körpers von der Masse M und der Temperatur T⁰ C bewirkt, so ist dessen mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und T⁰

$$c = \frac{1}{T} \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{0{,}01548} = \frac{1}{T} \cdot \frac{m}{M} \cdot 64{,}6.$$

12. Dampfkalorimeter. Der zu untersuchende Körper von der Masse m ist mittels eines feinen Drahtes an die Wagschale einer empfindlichen Wage gehängt und befindet sich in einem allseitig geschlossenen Raum, durch dessen Decke der Aufhängedraht in einer engen Oeffnung hindurchgeht. Zunächst wird die Wage mit dem daranhängenden Körper äquilibriert. Dann läßt man schnell durch ein weites Rohr siedenden gesättigten Wasserdampf, der durch passende Filter (Drahtnetze) von tropfbar flüssigem Wasser befreit ist, in den geschlossenen Raum eintreten. Eine gewisse Dampfmenge wird sich auf dem zu untersuchenden Körper niederschlagen und ihn dabei allmählich von der Anfangstemperatur T⁰ auf die Siedetemperatur T des eintretenden Dampfes erwärmen. Ist die kondensierte Menge Wasser, die man durch abermaliges Aequilibrieren der Wage als Differenz beider Wägungen findet, gleich w, so sind 538 w Kal an den zu untersuchenden Körper abgegeben, der sich dabei von T_0 auf T erwärmt hat. Ist c seine mittlere spezifische Wärme zwischen T_0 und T, so gilt also $c.m.(T-T_0)=538\,w$, woraus

$$c = \frac{w}{m} \cdot \frac{538}{T-T_0}$$

folgt.

Soll die Methode genaue Resultate geben, so hat man darauf zu achten, daß kein kondensiertes Wasser etwa durch Abtropfen verloren geht, gegebenenfalls muß man dies auffangen und besonders wägen. — Auch ist darauf zu achten, daß die Verdampfungswärme im allgemeinen nicht genau 538 Kal beträgt, sondern von der Siedetemperatur und somit vom Barometerstand abhängt.

In neuerer Zeit ist die Methode des Dampfkalorimeters vielfach in umgekehrter Form benutzt worden, indem man die spezifische Wärme nicht aus der kondensierten Menge einer Substanz (Wasser), sondern aus der verdampften Menge einer Substanz ermittelte. Besonders elegant wird diese Form der Methode, wenn man den zu untersuchenden Körper, der sich auf Zimmertemperatur befindet oder auf eine andere Temperatur vorgewärmt oder abgekühlt war, in flüssige Luft, flüssigen Sauerstoff, flüssigen Wasserstoff oder dgl. einsenkt. Die verdampfte Substanzmenge wird gefunden, indem man das gebildete Gas auffängt und volumetrisch bestimmt. Ist v das Volumen des gebildeten Gases von der Dichte s, so ist $m = v.s$ und man rechnet nach der obigen Formel, wobei man nur für 538 die entsprechenden Verdampfungswärmen (Luft 50, Sauerstoff 51, Wasserstoff 123 Kal) einzusetzen hat.

13. Erkaltungsmethode. Wird ein erwärmter Körper im Vakuum — bei weniger genauen Versuchen in Luft — innerhalb eines auf konstanter Temperatur gehaltenen Gefäßes aufgehängt, so wird er sich durch Strahlung langsam abkühlen. Die Abkühlungszeit von einer Temperatur zu einer anderen

ist abhängig von der spezifischen Wärme des betreffenden Körpers und zwar ist sie dieser proportional.

Um beispielsweise die spezifische Wärme c einer Flüssigkeit zu bestimmen, füllt man einen äußerlich polierten Metallzylinder, in den ein Thermometer taucht, mit der Masse m dieser Flüssigkeit, bringt das Ganze in das Strahlungsgefäß, dessen konstante Wandtemperatur man z. B. durch Umpacken mit Eis herstellt, und beobachtet die Temperatur der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit; die Resultate stellt man mit Hilfe von Koordinatenpapier durch eine Kurve dar. Denselben Versuch wiederholt man mit der Masse M einer Vergleichsflüssigkeit von der bekannten spezifischen Wärme C (z. B. Wasser, wofür dann C = 1 ist). Ist der Wasserwert des polierten Metallzylinders w, und findet man aus den Kurven für das gleiche Temperaturintervall die Abkühlungszeiten t und t_1, so ist $(mc + w) : (MC + w) = t : t_1$ und somit

$$c = \frac{1}{m} \cdot \left[(MC + w) \frac{t}{t_1} - w \right].$$

14. Elektrische Methode. Allgemeines. Ein elektrischer Strom von der Stärke I Amp. entwickelt in einem Drahte vom Widerstand R Ohm eine Wärmemenge, deren Betrag in 1 Sekunde der Leistung $A = I^2 R$ Watt äquivalent ist. Da nach dem Ohmschen Gesetz Stromstärke und Widerstand in einem Drahte mit der Spannungsdifferenz E Volt an den Enden des Drahtes durch die Beziehung $E = I . R$ zusammenhängen, so kann man die Leistung auch schreiben $A = I . E$ oder $A = \frac{E^2}{R}$. Zwei der drei Größen E, I, W reichen also zur Bestimmung der Leistung aus; über ihre experimentelle Ermittelung vgl. den Artikel „Elektrische Messungen".

Besteht die Leistung während t Sekunden, so wird durch den elektrischen Strom insgesamt eine Energie entwickelt, welche gleich $A . t$ Joule ist und einer Wärmemenge $0{,}238\,65 \; A . t$ g-Kal_{15} gleichgesetzt werden kann.

Ist der Draht in inniger Berührung mit einem Körper von der Masse m g und der spezifischen Wärme c, so geht, abgesehen von der geringen Wärmekapazität des Drahtes, die ganze entwickelte Wärmemenge in den Körper über, welcher dadurch die kleine Temperaturerhöhung ΔT erfahre. Dann gilt

$$m . c . \Delta T = 0{,}238\,65 A . t.$$

Für feste Körper ist die Methode in zwei verschiedenen Formen angewendet worden. In der ersten Form (Nernst) wird der Substanz, welche die Gestalt eines festen Blockes hat, die elektrische Energie durch einen Platindraht zugeführt, der in den Block eingelassen ist und nach Abstellung der Heizung als Widerstandsthermometer dient. Der Block befindet sich in einem Gefäß, das möglichst gut evakuiert wird. Metalle werden ohne jede Umhüllung benutzt; schlecht leitende Substanzen werden in ein Silbergefäß gefüllt, dessen Wärmekapazität passend in Rechnung gezogen wird. — Auf diese Weise wurde die wahre spezifische Wärme einer Reihe von Substanzen bei tiefen Temperaturen, bis —210° abwärts ermittelt.

In der zweiten Form der Methode (Lecher) wird der zu untersuchende Körper als dicker Draht angewendet, der direkt von einem starken Wechselstrom durchflossen wird. Der Draht befindet sich in einem evakuierten Porzellanrohr, das in einem elektrischen Ofen auf diejenige Temperatur erhitzt wird, bei welcher die wahre spezifische Wärme bestimmt werden soll. Die Temperaturerhöhung im Drahte zufolge der in ihm entwickelten elektrischer Energie wird mittels Thermoelementen gemessen, die innig mit dem Draht verbunden, am besten durch Löcher im Draht durchgezogen sind.

Bei der Anwendung der Methode auf Flüssigkeiten sind alle diejenigen Vorsichtsmaßregeln zu beachten und Korrektionen anzubringen, wie bei der Mischungsmethode (vgl. Nr. 6) wie z. B. der Kunstgriff, die Anfangstemperatur der Flüssigkeit soviel unterhalb Zimmertemperatur zu verlegen, wie die Endtemperatur oberhalb dieser liegt; Beobachtung der Vor- und Nachperiode usw. Ferner ist der Wasserwert w des Gefäßes, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, in Ansatz zu bringen. Die obige Gleichung nimmt dann die Form an

$$(mc + w) \Delta T = 0{,}23865 A . t$$

und es folgt daraus

$$c = \frac{1}{m} \left(0{,}23865 \frac{A . t}{\Delta T} - w \right).$$

Es mag hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß c die mittlere spezifische Wärme über das kleine Temperaturintervall ΔT (Anfangs- bis Endtemperatur der Flüssigkeit) ist, also der wahren spezifischen Wärme bei der mittleren Flüssigkeitstemperatur T gleichgesetzt werden kann (vgl. unter 3 am Ende).

Um die spezifische Wärme von Gasen nach der in Rede stehenden Methode zu bestimmen, schließt man das Gas zugleich mit dem Heizdraht in ein Gasthermometergefäß ein und ermittelt die Temperaturerhöhung des Gases aus seiner Ausdehnung (vgl. den Artikel „Thermometrie"). Bei der geringen Wärmekapazität der eingeschlossenen Gasmenge und der im Verhältnis dazu beträchtlichen Wärmekapazität des Umhüllungs-

gefäßes kann in diesem Falle eine große Genauigkeit von der Anwendung der Methode nicht erreicht werden.

15. Relative elektrische Methode. Pfaundler hat die elektrische Methode auf Flüssigkeiten zuerst in der Weise angewendet, daß er in zwei möglichst gleichen Kalorimetern zwei Flüssigkeitsmengen, deren eine Wasser sein möge, durch gleiche hintereinander geschaltete Drahtwiderstände mittels desselben elektrischen Stromes erhitzte. Dann gelten für die beiden Flüssigkeiten, deren eine durch Strichindizes kenntlich gemacht sei, nach unter 14 die Gleichungen

$$(mc + w)\Delta T = 0{,}23865 \, . \, \varDelta \, . \, t$$
$$(m'c' + w')\Delta T' = 0{,}23865 \, . \, \varDelta \, . \, t$$

woraus folgt

$$(mc + w) : (m'c' + w') = \Delta T' : \Delta T$$

und hieraus

$$c = \frac{1}{m}\left[(m'c' + w')\frac{\Delta T'}{\Delta T} - w\right].$$

Auch hier beachte man die Vorschriften für die zweckmäßige Anwendung der Mischungsmethode. Außerdem möge man die Mengen m und m' so abgleichen, daß die zu erwartenden Temperaturerhöhungen ΔT und $\Delta T'$ einander nahe gleich sind. Nicht zu vermeidende kleine Verschiedenheiten der Kalorimeter kann man dadurch beseitigen, daß man zwei Versuche mit Vertauschen der Flüssigkeiten in den Kalorimetern ausführt und beide Resultate zu einem Mittel vereinigt. — Um Leitung des elektrischen Stromes durch die Flüssigkeiten und damit Fälschung der Resultate zu vermeiden, kann man die wärmeabgebenden sowie die Zuleitungsdrähte in dünne Glas- oder besser Quarzglasröhren eingeschmolzen zur Anwendung bringen.

16. Methode der kontinuierlichen Strömung. Die hier zu beschreibende Methode kann in gewisser Weise als eine Weiterbildung des dem Junkersschen Kalorimeter (vgl. unter 10) zugrunde liegenden Prinzips aufgefaßt werden. Während dort jedoch die spezifische Wärme des strömenden Wassers als bekannt angesehen wird und aus seiner Temperaturerhöhung die durch Verbrennung eines Gases hervorgebrachte Heizenergie abgeleitet wird, wird nach der Methode der kontinuierlichen Strömung, deren sich zuerst Callendar und Barnes (1902) bedienten, einer strömenden Flüssigkeit (hier Wasser) bei verschiedenen Temperaturen eine gemessene elektrische Energie zugeführt und aus der beobachteten Temperaturerhöhung des fließenden Wassers die spezifische Wärme desselben, eben bei der Versuchstemperatur, berechnet.

Bei der praktischen Ausführung der Methode strömte das Wasser durch eine enge, 0,5 m lange und 2 mm weite Glasröhre, und umspülte dabei den die elektrische Energie zuführenden Platindraht. Man beobachtete die Temperaturen des in das Rohr eintretenden (T_0) und des austretenden Wassers (T_1). Mögen auch T_0 und T_1 infolge äußerer Einflüsse sich langsam verändern, so wird doch nach einiger Zeit ein Beharrungszustand eintreten, in dem die Temperaturdifferenz $T_1 - T_0 = \Delta T$ konstant wird; diese Temperaturdifferenz wird gemessen. Bezeichnet dann m die in 1 Sekunde durch das Rohr fließende Menge, so gilt, ähnlich wie oben

$$m \, . \, c \, . \, \Delta T = 0{,}23865 \, \varDelta .$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß alle vom Draht zugeführte elektrische Energie von der strömenden Flüssigkeit aufgenommen und festgehalten wird. Wenn man diesem Ziel auch dadurch näher kommen kann, daß man das Strömungsrohr mit einem evakuierten Mantel umgibt, so läßt sich doch ein Wärmeverlust an die Umgebung nicht ganz vermeiden. Callendar und Barnes setzen ihn der Temperaturdifferenz ΔT proportional, gleich $h\Delta T$, und schreiben an Stelle der obigen einfachen Gleichung

$$(mc + h)\Delta T = 0{,}23865 \, \varDelta .$$

In dieser Gleichung sind zwei Unbekannte, c und h, zu deren Bestimmung die Gleichung allein nicht ausreicht. Führt man aber noch eine zweite Beobachtung mit gleichem ΔT, aber anderer Strömungsgeschwindigkeit aus, bei der die in einer Sekunde durchfließende Flüssigkeitsmenge m' ist und entsprechend $\varDelta'$ gemessen wird, so ist

$$(m'c + h)\Delta T = 0{,}23865 \, \varDelta'$$

und es lassen sich nun aus beiden Gleichungen c und h einzeln berechnen.

Die gleiche Methode ist später von Knoblauch und Jakob zur Bestimmung der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfes benutzt worden. Der auf die Anfangstemperatur T_0 erwärmte Wasserdampf wurde durch eine 18 mm weite und über 5 m lange Kupferschlange zu einem Kondensator geleitet. Die Schlange befand sich in einem Oelbade, das mit Hilfe eines elektrischen Heizkörpers auf eine beliebige Temperatur T_1 erwärmt und dort konstant gehalten wurde; der Dampf verließ somit das Oelbad ebenfalls mit der Temperatur T_1. In ähnlicher Weise wie oben konnte aus der Ueberhitzung des Dampfes $T_1 - T_0 = \Delta T$, der ins Oelbad geschickten elektrischen Energie und der durch die Mengenzunahme im Kondensator zu ermittelnden Dampfmenge die spezifische Wärme des Dampfes gefunden werden.

Während beide bisher beschriebenen Verwendungen der Methode der kontinuier-

lichen Strömung mit beträchtlichen Wärmeverlusten zu kämpfen haben, zu deren Eliminierung große Mittel in Bewegung gesetzt werden müssen, erlaubt eine neuerdings erfolgte Anwendung der Methode auf Gase die Wärmeverluste auf sehr kleine Beträge herabzumindern. Das zu den Versuchen von Scheel und Heuse benutzte, aus Glas gefertigte Kalorimeter ist in Figur 4 abgebildet. Das auf die konstante Versuchstemperatur gebrachte Gas tritt von unten her in das Kalorimeter ein, passiert eine als Feder gegen etwaige Spannungen wirkende Glasspirale und gelangt nach Durchströmen zweier Glasmäntel C und B in das innere

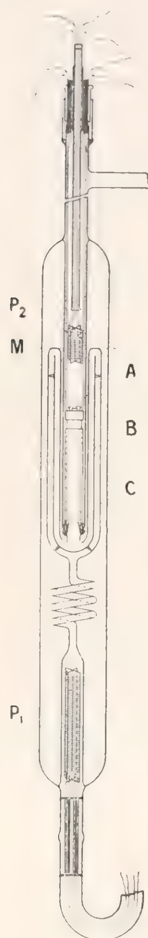


Fig. 4.

Rohr A, das die Heizvorrichtung enthält. Zur Messung der Temperatur des ein- (T_0) und des austretenden Gases (T_1) dienen nackte Platinwiderstandsthermometer P_1 und P_2. Das Ganze ist von einem evakuierten, innen versilberten Glasmantel umgeben und befindet sich in einem Bade konstanter Temperatur (Zimmertemperatur, Temperatur des flüssigen Sauerstoffs usw.).

Für die Einfügung der Mäntel B und C war folgende Ueberlegung maßgebend. Durch das Vakuum werden Wärmeverluste aus dem inneren Rohre A zwar sehr stark herabgemindert, aber doch nicht vollständig vermieden. Die Mäntel B und C dienen nun zur Unterstützung der Wirkung des Vakuums, indem mit ihrer Hilfe die vom Rohr A, soweit es innerhalb der Mäntel liegt, nämlich unterhalb des Querschnittes M abgegebene Wärmemenge nach dem Gegenstromprinzip dem Innenraum zum größten Teile wieder zugeführt wird. Die Temperatur T_1 des austretenden Gases wird im Querschnitt M gemessen.

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärme der Luft wurde diese mit Hilfe von Wasserluftpumpen aus der Atmosphäre durchs Kalorimeter gesaugt (vgl. Fig. 5). Zur Konstanterhaltung des Luftstromes dienen Regulatoren R_1 und R_2; die Stärke des Luftstromes hängt von den Dimensionen einer in den Luftweg eingeschalteten Kapillare K ab.

Die Menge Q der in der Sekunde durch das Kalorimeter gesaugten Luft wurde in der Weise bestimmt, daß an Stelle der aus der freien Atmosphäre eintretenden Luft Luft aus einem Gefäße bekannten Volumens unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen durch das Kalorimeter getrieben wurde. Zu diesem Zwecke ließ man Quecksilber aus der Kugel U_1 austreten, das nach Abschluß

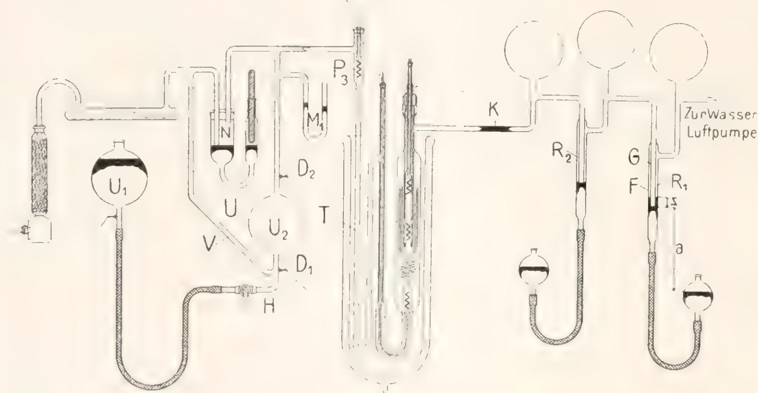


Fig. 5.

des Luftzuführungsrohres V die Kugel U_2 füllte und die darin befindliche Luft ins Kalorimeter trieb. Die Strömungsgeschwindigkeit des hochsteigenden Quecksilbers wurde mit Hilfe des Hahnes H unter gleichzeitigem Anvisieren des vor dem Kalorimeter befindlichen Manometers M_1 von Hand so reguliert, daß das Druckgefälle im System ungeändert blieb. Das bekannte, durch Auswägen bestimmte Volumen der Kugel U_2 war durch zwei eingeschmolzene Platindrähte $D_1 D_2$ begrenzt, von denen der untere D_1 gerade an der Abzweigstelle des Luftzuführungsrohres saß. Die Zeiten, zu denen das hochsteigende Quecksilber die Platindrähte erreichte, wurden auf elektrischem Wege auf einem Chronographen registriert.

Ist wiederum die elektrisch zugeführte

Wärmemenge pro Sekunde der Leistung Λ äquivalent und nimmt man in analoger Weise an, daß die Wärmeverluste pro Sekunde einer Leistung λ äquivalent sind, so kann man ähnlich wie oben schreiben

$$c = 0{,}23865 \frac{\Lambda - \lambda}{Q \cdot \Delta T},$$

wo $\Delta T = T_1 - T_0$ ist. Versuche und theoretische Ueberlegungen haben nun ergeben, daß man die Wärmeverluste

$$\lambda = k \frac{\Lambda}{Q^2}$$

setzen kann, wenn k eine Konstante bedeutet. Es wird also

$$c = 0{,}238\,65 \frac{\Lambda}{Q \cdot \Delta T}\left(1 - \frac{k}{Q^2}\right).$$

Bei jedem Versuch werden die Größen Λ, Q und ΔT experimentell ermittelt; unbekannt bleiben nur c und k, zu deren Bestimmung zwei Versuche, zwischen denen die obigen drei Größen beliebig geändert sind, ausreichen. Zweckmäßigerweise begnügt man sich nicht mit einer solchen Variation, sondern sucht eine größere Anzahl entsprechender Gleichungen zu gewinnen, aus denen man dann c und k nach einem Ausgleichsverfahren, etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

Außer auf Luft ist die zuletzt beschriebene Anordnung der Methode auch auf andere Gase anwendbar, die man entweder den im Handel befindlichen Stahlflaschen entnimmt oder chemisch rein darstellt. In letzterem Falle ist statt der offenen Zirkulation eine geschlossene auszubilden, bei der durch ein Pumpwerk das aus dem Kalorimeter austretende Gas demselben immer aufs neue wieder zugeführt wird. Auf diese Weise lassen sich die Versuche mit geringen Substanzmengen, etwa 5 Liter der Gase durchführen, was bei der Benutzung seltener Gase (Helium, Argon u. dgl.) wichtig ist.

17. Bestimmung der spezifischen Wärme c_v der Gase bei konstantem Volumen. Die Bestimmung dieser Größe bietet deshalb bedeutende Schwierigkeiten, weil das Gas, eben um es an der freien Ausdehnung zu hindern und ihm ein konstantes Volumen zu sichern, in ein undurchlässiges Gefäß (Metallzylinder) eingeschlossen werden muß, dessen Wärmekapazität meist erheblich größer ist als diejenige des in ihm enthaltenen Gases. Man kann die Genauigkeit der Messungen dadurch etwas vergrößern, daß man bei gleichem Volumen die Gasmenge vermehrt, d. h. das Gas unter höherem Druck in das Gefäß einfüllt und so den Versuchen unterwirft. Höherer Druck erfordert aber auch wieder stärkere Gefäßwandungen, so daß die schädliche Wärmekapazität gleichfalls wächst, und dadurch den Vorteil des unter Druck stehenden Gases teilweise wieder aufhebt.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme c_v der Gase bei konstantem Volumen ist darum auch nur in wenigen Fällen versucht worden, die hier kurz besprochen werden sollen.

17a) Methode des Dampfkalorimeters. Ueber die Methode selbst vgl. unter 12. Joly hat die Methode für den vorliegenden Zweck dadurch etwas verfeinert, daß er, statt eines, zwei genau gleiche Metallgefäße anwendete, die auf beiden Seiten der Wage, jedes im Dampfgefäß aufgehängt wurden. Zuerst wurden beide Metallgefäße evakuiert und in der Atmosphäre und im Dampfraume miteinander durch Wägung verglichen, dann wurde das eine der beiden Gefäße mit dem zu untersuchenden Gase unter Druck gefüllt und die Wägungen wiederholt. Das eine Wägungspaar liefert die Differenz der Wärmekapazitäten beider Gefäße, das zweite Paar die gleiche Differenz vermehrt um die Wärmekapazität des Gases; hieraus läßt sich die Wärmekapazität des Gases allein und damit seine spezifische Wärme ableiten. — Die Verwendung zweier gleicher Metallgefäße hat den Zweck, die Wägung symmetrisch zu gestalten und den in Luft und Dampf verschiedenen Auftrieb (vgl. den Arikel „Massenmessung“ unter 6) experimentell zu eliminieren, womit naturgemäß eine größere Sicherheit der Wägung verbunden ist.

17b) Explosionsmethode. In einer starkwandigen Bombe wird ein explosives Gemisch zweier Gase mit Hilfe des elektrischen Funkens zur Explosion gebracht. Die Mengen der beiden chemisch aufeinander reagierenden Gase, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas) mit Wasserdampf als Endprodukt seien m_1 und m_2; ihre aus anderen Messungen bereits bekannte Verbindungs- (Verbrennungs-) Wärme (vgl. den Artikel „Latente Wärme“ unter 9) sei Q. Außer den Mengen m_1 und m_2 sei in der Bombe noch eine dritte Gasmenge m_3 enthalten, die an der Explosion nicht teilnimmt; dies kann entweder ein völlig inertes Gas sein, wie z. B. Argon oder aber einer der beiden reagierenden Bestandteile im Ueberschuß. Ist T_0 die Anfangstemperatur der Gasmischung, T_1 die Endtemperatur nach der Explosion, ist ferner c_v die mittlere spezifische Wärme des Endprodukts (im vorliegenden Beispiel des Wasserdampfes) zwischen T_0 und T_1^0, c_v' die gleiche mittlere spezifische Wärme für das nicht an der Reaktion teilnehmende Gas, so gilt, wie leicht einzusehen,

$$(T_1 - T_0)[(m_1 + m_2)c_v + m_3 c_v'] = Q.$$

In dieser Gleichung kann je nach der Problemstellung c_v oder c_v' unbekannt sein, beispielsweise könnte bei bekannter spezifischer Wärme des Argons c_v', die spezifische Wärme des Wasserdampfes c_v gefunden werden. Man kann aber auch durch gegenseitige Variation der Mengen $m_1 + m_2$ und m_3 eine Reihe von Gleichungen der obigen Form aufstellen, aus denen man c_v und c_v' einzeln, eventuell nach einem Ausgleichsverfahren (Methode der kleinsten Quadrate) ermittelt.

Die Temperatur T_0 wird im allgemeinen der Zimmertemperatur nahe liegen, oder aber sich ohne Schwierigkeit bestimmen lassen. Schwieriger ist es T_1 zu finden; man ermittelt es, indem man den Druck in der Bombe unmittelbar nach der Explosion beobachtet und nach den Gesetzen der Gasthermometrie rechnet (vgl. den Artikel „Gasthermometrie"). Solange die Gasdrucke noch verhältnismäßig klein sind, beobachtet man mit den gebräuchlichen Manometern, z. B. der Bourdonschen Röhre, deren Angaben man zweckmäßigerweise automatisch registriert. Bei höheren Drucken, oberhalb 2000 Atmosphären, bedient man sich der sogenannten Zerquetschungsmanometer, d. h. kleiner Kupferzylinder, aus deren durch Druck bewirkten Deformation man auf den Druck selbst schließt (vgl. den Artikel „Druckmessung").

Der wunde Punkt der Methode liegt darin, daß der beobachtete Druck und damit die errechnete Temperatur nach erfolgter Explosion zu klein gefunden wird, weil ein Teil der Explosionswärme sofort von den Wandungen der Bombe aufgenommen wird und damit der Messung verloren geht. Dem Geschick des Experimentators ist es überlassen, diese Fehlerquelle nach Möglichkeit entweder überhaupt auszuschließen oder aber durch passende Variation der Versuche ihren Einfluß zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen.

17c) Elektrische Methode (nach Nernst). Auch das Prinzip dieser Methode ist bereits besprochen (vgl. unter 14). Sie ist neuerdings von Eucken zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_v des Wasserstoffs bei konstantem Volumen in tiefer Temperatur benutzt worden. Bei seinen Versuchen befand sich komprimierter Wasserstoff in einem kleinen dünnwandigen, thermisch möglichst gut isolierten Stahlgefäß, dem durch elektrische Heizung eine bestimmte Wärmemenge zugeführt wurde. Zur Temperaturmessung diente ein Platinwiderstandsdraht.

Das verwendete Stahlgefäß war aus bestem nahtlosem Stahlrohr von ½ mm Wandstärke durch Auflöten von zwei passenden Stahlkappen hergestellt; sein inneres Volumen betrug 39 ccm, sein Gewicht 40 g. Zum Einfüllen des Gases diente eine enge Neusilberkapillare. Zum Heizen wurde ein dünner Konstantandraht von etwa 500 Ohm Widerstand benutzt. Heiz- und Temperaturmeßdraht waren um den zylindrischen Teil des Stahlgefäßes einfach herumgewickelt und mit Hilfe eines Farblackes festgekittet, der zur elektrischen Isolation und gleichzeitig zur Herstellung eines guten thermischen Kontaktes diente. Das Stahlgefäß befand sich in einem evakuierbaren Glasgefäß; die Neusilberkapillare wurde durch eine mit Siegellack zugekittete Glaskapillare eingeführt.

Die Methode erfordert korrespondierende Versuche bei gasleerem und gasgefülltem (unter Druck) Gefäße, als deren Differenz sich die Wärmekapazität des eingeschlossenen Gases ergibt. Obwohl diese Differenz gegenüber den eigentlich gemessenen Größen nur klein ist, hat die Methode doch gute Resultate ergeben. Ihre Verwendbarkeit ist bei den beschriebenen Versuchen abwärts bis etwa —220° dargetan.

18. Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v der Gase. Bestimmung durch adiabatische Volumenänderung. Die Methode ist zuerst im Jahre 1819 von Clément und Desormes angewendet und später vielfach verbessert worden. Man denke sich ein Gas in ein Gefäß eingeschlossen, dessen Wände gegen Wärme undurchlässig (adiabatisch) sind und in dem es den Druck p_0, das Volumen v_0 und die Temperatur T_0 besitze, wobei T_0 in der sogenannten absoluten Skale gezählt sei, die man, wie an anderer Stelle dieses Handwörterbuches ausgeführt wird, erhält, wenn man die Celsiustemperatur t_0 um 273° vermehrt, also $T_0 = 273 + t_0$ setzt. Das Gas möge in dem Gefäße verdichtet oder verdünnt werden, so wird das eine Temperatursteigerung oder Temperaturerniedrigung zur Folge haben, welche man entweder direkt beobachten, oder aus der Druckzu- oder -abnahme, bezw. aus der Volumenab- oder -zunahme erkennen kann. Haben Druck, Volumen und Temperatur im Endzustande die Werte p_1, v_1 und T_1, so regelt sich der Vorgang zufolge des sogenannten Poissonschen Gesetzes nach der Gleichung

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^k \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

wo $k = c_p/c_v$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bedeutet.

Kombiniert man das Poissonsche Gesetz in der vorstehenden Form mit einer zweiten wohlbekannten Beziehung der Thermodynamik, dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{p_1 v_1}{T_1},$$

so ergeben sich für das Poissonsche Gesetz noch die folgenden Ausdrücke

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1} \quad \ldots\ldots\ 2)$$

und

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \ldots\ldots\ 3)$$

Alle drei Formen des Poissonschen Gesetzes sind geeignet, die Größe $k = c_p/c_v$ zu bestimmen. Wie das geschieht, soll an zwei Beispielen, die in der Literatur am meisten bekannt sind, gezeigt werden.

18a) Methode von Röntgen. Röntgen benutzte die Gleichung 1. Ein Glasballon von etwa 70 l Inhalt (v_0) war mit dem zu untersuchenden Gase, bei Luft unter einem geringen Unterdruck, mit anderen Gasen unter Ueberdruck gefüllt. Zur Bestimmung des Druckes (Unterschied gegen den Atmosphärendruck) bezw. der Druckänderung des Gases im Ballon diente ein Membranmanometer, bestehend aus einem gewellten Neusilberblech, das in eine Oeffnung in der Wand des Ballons eingekittet war und dessen Bewegungen mittels Spiegel, Skale und Fernrohr genügend genau abgelesen werden konnten. Eine solche empfindliche Manometerform muß gewählt werden, weil es darauf ankommt, die im Gase auftretenden Druckänderungen sehr schnell zu erfassen, denn nur dadurch kann man der Bedingung der Methode, daß die Wände des Ballons wärmeundurchlässig seien, einigermaßen Rechnung tragen. Wollte man die bei der Messung in Frage kommenden Druckänderungen etwa mit Hilfe eines gewöhnlichen Quecksilbermanometers bestimmen, so würde ein Teil der Wärmewirkungen im Gase bereits durch die Wände ausgeglichen sein, bevor das Quecksilbermanometer zur Ruhe gekommen wäre; die zu messende Druckänderung würde also zu klein gefunden werden. — Außer mit dem Manometer war der Ballon mit einem Hahnventil versehen, durch welches man bei Unterdruck im Ballon Luft zuströmen, bei Ueberdruck Gas entweichen lassen konnte.

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daß man zunächst den Anfangsdruck p_0 im Ballon mit Hilfe des Manometers bestimmte. Dann öffnete man kurze Zeit das Hahnventil und ließ sich den Druck gegen die Atmosphäre teilweise ausgleichen, wobei unter ständiger Beobachtung des Membranmanometers das Maximum der Druckänderung ermittelt wurde. Die Größe dieser Druckänderung zu p_0 addiert gibt p_1. Zur Aufstellung der Gleichung 1 mit k als einziger Unbekannter fehlt jetzt nur noch die Kenntnis von v_1, das man auf folgende Weise ermittelt.

Nehmen wir einmal den Fall als vorliegend an, es handle sich um die Untersuchung der atmosphärischen Luft, die sich zunächst unter einem Unterdruck in dem Ballon befinde. Oeffnet man das Hahnventil, so wird durch die von außen einströmende Luft die bereits im Ballon befindliche Luft komprimiert und nimmt jetzt statt ihres früheren Volumens v_0 das kleinere Volumen v_1 ein. Warten wir jetzt einige Zeit, bis die bei der Kompression entstandene Temperaturerhöhung infolge Leitung der Ballonwände sich mit dem Bade konstanter Temperatur, in dem sich der Ballon befindet, ausgeglichen hat, bestimmen dann den Druck im Ballon gleich p_2, so können wir auf den Anfangszustand und diesen schließlichen Endzustand das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz (vgl. oben) anwenden. Beachten wir, daß für diesen Spezialfall T_1 und T_2 beide die konstante Badtemperatur bedeuten, einander also gleich sind, so folgt

$$p_0 v_0 = p_2 v_1$$

und hieraus $v_1 = \frac{p_0 v_0}{p_2}$, sowie durch Einsetzen in Gleichung 1

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^k, \text{ endlich } k = \frac{\log p_1 - \log p_0}{\log p_2 - \log p_0}.$$

18b) Methode von Lummer und Pringsheim. Die Methode benutzt die obige Gleichung 3. Komprimiert man das zu untersuchende Gas in einem Gefäße bei der Temperatur T_1 auf den Druck p_1 und läßt es dann frei in die Atmosphäre ausströmen, so sind p_1, p_0 und T_1 leicht zu bestimmen. Schwierigkeiten bereitet allein die Bestimmung der Temperatur T_0 des vom Druck p_1 auf p_0 gesunkenen und hierdurch abgekühlten Gases. Denn damit die Ausdehnung eine möglichst adiabatische ist, muß die Druckänderung sehr schnell vor sich gehen; daher sinkt auch das Gas in sehr kurzer Zeit von der Anfangstemperatur T_1 auf die Endtemperatur T_0. Ebenso besitzt das abgekühlte Gas seine niedrigste Temperatur T_0 nur während einer sehr kurzen Zeitdauer, weil ihm unmittelbar nach der Expansion wieder Wärme durch Leitung von außen zugeführt wird. — Zur Messung der Temperatur bedienten sich Lummer und Pringsheim eines Bolometers; von anderer Seite ist hierfür neuerdings die Benutzung des Thermoelementes als zuverlässiger empfohlen.

Die Versuchsanordnung von Lummer und Pringsheim ist in Figur 6 abgebildet.

Zur Aufnahme des Gases dient ein aus Kupfer getriebener, nahezu kugelförmiger Ballon von etwa 90 Liter Inhalt. Der Ballon B besitzt drei Oeffnungen. Die eine seitliche

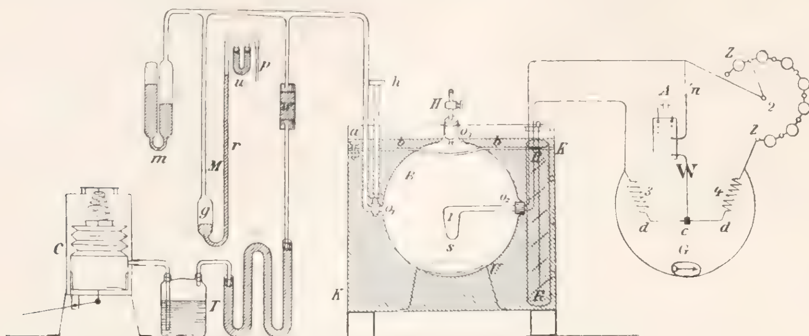


Fig. 6.

O_1, welche durch den Hahn h verschlossen werden kann, führt zu den Manometern M und m, zum Trockenapparat T und zur Kompressionspumpe C, mittels welcher das Gas auf den gewünschten Druck gebracht wird.

Die zweite seitliche Oeffnung O_2 dient zur Aufnahme des Bolometerstreifens s, der den einen Zweig (1) der Wheatstoneschen Brückenkombination W bildet, deren andere Zweige 2, 3 und 4 aus passend gewählten Drahtwiderständen bestehen.

Die dritte Oeffnung O_3 des Ballons diente als Ausflußöffnung und hatte einen Durchmesser von 30 mm. Sie war durch einen Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung eine Glasröhre mit weitdurchbohrtem Hahne H luftdicht eingesetzt war.

Der Ballon befand sich in einem innen mit Zinkblech ausgeschlagenen Holzkasten K, der mit Wasser gefüllt war. Um den Auftrieb zu kompensieren, wird der Ballon durch den geeignet ausgebohrten Holzbügel b, der mittels der Schrauben a angezogen werden kann, gegen den Schemel U gedrückt. In zwei einander diametral gegenüberliegenden Ecken des Kastens befand sich eine Rührvorrichtung R.

Der Enddruck p_0 wurde durch die Ablesung am Barometer erhalten. Daß der Enddruck stets dem Atmosphärendruck entsprach, war dadurch gewährleistet, daß die Ausflußöffnung des Ballons bis zur vollständigen Beendigung des Versuches, also bis nach Bestimmung der Temperatur T_0 des abgekühlten Gases, geöffnet blieb.

Der Anfangsdruck p_1 konnte sowohl an einem Schwefelsäure- (M, g, r) als auch an einem Quecksilbermanometer m abgelesen werden. Das Schwefelsäuremanometer wurde zur Bestimmung des Ueberdruckes während der Versuche benutzt; das Quecksilbermanometer diente nur zur Reduktion des dort abgelesenen Druckes auf Quecksilberdruck.

19. Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v der Gase. Akustische Methode. In der Lehre von der Akustik wird gezeigt, daß die Schallgeschwindigkeit in einem Gase sich ausdrücken läßt durch die Formel

$$v = \sqrt{\frac{p}{d}\cdot k},$$

wo p der Druck des Gases in absolutem Maße, d seine Dichte und $k = c_p/c_v$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des betreffenden Gases ist. Ist umgekehrt die Schallgeschwindigkeit durch experimentelle Untersuchungen bekannt, so kann man aus obiger Formel k als Unbekannte bestimmen.

Die Schallgeschwindigkeit beträgt für Luft unter normalem Druck und bei 0° nach den besten Untersuchungen v = 33100 cm/sec. Ferner ist p gleich dem Druck einer Quecksilbersäule (spez. Gewicht 13,596) von 76 cm auf 1 qcm also $p = 76 . 13{,}596 \frac{g}{cm^2} \cdot 980{,}6 \frac{cm}{sec^2}$, wo $980{,}6 \frac{cm}{sec^2}$ die Beschleunigung durch die Schwere bedeutet. Endlich ist $d = 0{,}001\,292\,8$ g/cm³, also wird

$$k = \frac{d}{p} . v^2$$

$$= \frac{0{,}001\,2928 \frac{g}{cm^3}}{76 . 13{,}596 \frac{g}{cm^2} \cdot 980{,}6 \frac{cm}{sec^2}} . 33100^2 \frac{cm^2}{sec^2}$$

$$= \frac{0{,}001\,2928}{76 . 13{,}596 . 980{,}6} \cdot 33100^2$$

$$= 1{,}398.$$

Alle Methoden zur Bestimmung von Schallgeschwindigkeiten geben hiernach auch Mittel, das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Gasen zu bestimmen. Da aber die Ermitte-

lung der absoluten Größe von Schallgeschwindigkeiten bei anderen Gasen wie Luft mit recht erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, so werden für den vorliegenden Zweck diejenigen Methoden bevorzugt, welche die Schallgeschwindigkeit in dem zu untersuchenden Gase relativ zur Schallgeschwindigkeit in Luft liefern. Unter diesen kommt als meistbenutzte diejenige von Kundt in erster Linie in Frage. Die Methode besteht darin, in einem Glasrohr, das zu diesem Zwecke am einen Ende geschlossen sein muß, Schallwellen zu erzeugen, die am geschlossenen Ende reflektiert werden, so daß zwischen den hin- und zurücklaufenden Wellen Interferenzen, d. h. stehende Wellen auftreten. Ist nun das Rohr mit einer kleinen Menge eines feinen Pulvers, Korkstaub oder Lykopodiumsamen oder dgl., beschickt, so wird sich dieses den Knoten und Bäuchen der stehenden Wellen entsprechend in Rippen quer zur Längsrichtung des Glasrohres anordnen (vgl. Fig. 8), aus denen man die Wellenlänge des gerade benutzen Tones in dem betreffenden Gase erkennen und ausmessen kann. Beobachtet man die Wellenlänge einmal in dem zu untersuchenden Gase (λ_g) und vergleichsweise in Luft (λ_l), so ist für den Ton von der Schwingungszahl N die Fortpflanzungsgeschindigkeit des Schalles im Gase $v_g = \lambda_g N$, in Luft $v_l = \lambda_l N$, also ist $v_g : v_l = \lambda_g : \lambda_l$, also $v_g = v_l \frac{\lambda_g}{\lambda_l}$, woraus sich dann nach den obigen Ueberlegungen k für das betreffende Gas berechnet.

Zur Erzeugung des Tones benutzt Kundt zwei Verfahren. In einem Falle (Fig. 7) wird in das offene Ende des Versuchsglasrohres ein Gasstab a b mittels eines Stopfens d, der den Glasstab in der Mitte fest umspannt, eingeführt, so daß also die eine Hälfte des Stabes bd in die Röhre hineinreicht, während das andere Ende ad aus der Röhre hervorsieht. Wird der Glasstab an dem freien Ende mit Leder angerieben, so gerät er mit einem Knoten bei d in Schwingungen, die sich dem Innern der Röhre mitteilen und dort die Staubfiguren bilden.

Das zweite Verfahren von Kundt benutzt nur ein Glasrohr, das an beiden Enden zugeschmolzen ist; es ist insonderheit auf solche Gase anwendbar, die nur in beschränkter Menge zur Verfügung stehen, oder die unter bestimmten Verhältnissen untersucht werden sollen. Z. B. haben Kundt und Warburg diese Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampf angewandt, wobei die Versuchsröhre sich auf höherer Temperatur befinden mußte. Die Schallschwingungen wurden in diesem Falle durch Anreiben der Röhre selbst hervorgerufen.



Fig. 7.



Fig. 8.

Es ist einleuchtend, daß die Kundtschen Staubfiguren nur dann scharf auftreten, wenn die Röhrenlänge ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge des angewendeten Tones in dem betreffenden Gase ist. Das könnte man im Falle der Figur 7 durch Variation der Länge des Stabes ab erreichen, doch ist das Verfahren unbequem und führt nur schwer ganz zum Ziel. Besser ist es, das geschlossene Ende des Rohres durch einen am Griff verschiebbaren Stopfen c zu bilden und die Rohrlänge durch Verschieben dieses Stopfens abzustimmen.

Im Falle der zweiten Kundtschen Anordnung versagt dies Mittel; man ist hier aufs Probieren angewiesen, oder man kann die letzte genaue Abstimmung durch kleine Temperaturvariationen vornehmen. Man ändert so die Wellenlänge im Gase, ohne daß diejenige im Glase merklich andere Werte annimmt.

Eine andere Methode der Abstimmung haben Behn und Geiger angegeben, nämlich durch Aenderung der Schwingungszahl des Rohres durch Belastung seiner Enden. Man kittet (vgl. Fig. 8) mit Siegellack symmetrisch an beiden Enden des Rohres kleine Metallscheibchen von 1 mm Dicke in solcher Zahl an, daß sich die Staubfiguren scharf ausbilden. Bei Füllung des Rohres nacheinander mit verschiedenen Gasen wird auch die Anzahl der nötigen Scheibchen verschieden sein und muß in geeigneter Weise in Rechnung gesetzt werden.

Auf diese Art fanden Behn und Geiger im selben Rohr und bei gleichem Druck p die Wellenlänge in Helium $\lambda_h = 28{,}21$ cm, in Luft $\lambda_l = 9{,}72$ cm; somit verhalten sich die Schallgeschwindigkeiten

$$\frac{v_h}{v_l} = \frac{28{,}21}{9{,}72}.$$

Setzt man nun das spezifische Gewicht des Heliums bezogen auf Luft gleich 0,137, so wird nach der Formel $k = \frac{d}{p} \cdot v^2$

$$\frac{k_h}{k_l} = \left(\frac{28{,}21}{9{,}72}\right)^2 \cdot 0{,}137$$

und, wenn man schließlich noch $k_l = 1{,}40$ annimmt,

$$k_h = 1{,}62.$$

20. Tabellen der spezifischen Wärmen bezogen auf die 15°-Kal.

20a) Feste Körper bei etwa 18°.

Aluminium	0,21	Iridium	0,032	Rhodium	0,058
Antimon	0,05	Kalium	0,16	Rubidium	0,08
Arsen	0,08	Kobalt	0,11	Ruthenium	0,06
Baryum	0,07	Kohlenstoff		Schwefel	0,2
Beryllium	0,4	,, Diamant	0,11	Selen	0,09
Blei	0,031	,, Graphit	0,16	Silber	0,055
Bor	0,3	,, Kohle	0,2—0,3	Silicium	0,15
Cadmium	0,055	Kupfer	0,091	Tantal	0,036
Caesium	0,05	Lanthan	0,04	Tellur	0,05
Calcium	0,18	Lithium	0,94	Thallium	0,03
Cerium	0,04	Magnesium	0,25	Thorium	0,027
Chrom	0,1	Mangan	0,12	Titan	0,11
Didym	0,04	Molybdän	0,06	Uran	0,04
Eisen	0,11	Natrium	0,29	Vanadium	0,11
Gallium	0,08	Nickel	0,11	Wismut	0,029
Germanium	0,07	Osmium	0,03	Wolfram	0,03
Gold	0,031	Palladium	0,058	Zink	0,092
Indium	0,05	Phosphor	0,18	Zinn	0,052
Jod	0,054	Platin	0,032	Zirkon	0,07

Anhydrit	0,18	Glimmer	0,20	Opal	0,18
Aragonit	0,20	Gneiß	0,19	Paraffin	0,6
Asbest	0,2	Granat	0,17	Porzellan	0,26
Basalt	0,20	Granit	0,19	Quarz	0,19
Beryll	0,20	Hornblende	0,19	Sandstein	0,18
Bimstein	0,24	Humus	0,44	Schwerspat	0,11
Bleichlorid	0,06	Kaliumnitrat	0,23	Steinkohle	0,31
Bleiglanz	0,05	Kaliumsulfat	0,19	Steinsalz	0,21
,, amorph	0,12	Kalkspat	0,21	Ton	0,22
Bleioxyd	0,05	Kalkstein	0,21	Topas	0,21
Chlorkalium	0,16	Kork	0,48	Wachs	0,6
Chlornatrium	0,21	Korund	0,20	Wolle	0,4
Ebonit	0,34	Kupferoxyd	0,13	Zement	0,2
Eis	0,50	Kupfersulfat	0,16	Zinkblende	0,11
Eisenoxyd	0,16	Leder	0,4	Zinnober	0,05
Flußspat	0,21	Marmor	0,21	Zucker	0,30
Gips	0,26	Natriumnitrat	0,27		
Glas	0,2	Oligoklas	0,20		

20b) Flüssigkeiten bei etwa 18°.

Aceton	0,53	Butylalkohol	0,7	Petroleum	0,51
Aethyläther	0,56	Chlorbenzol	0,32	Propylalkohol	0,56
Aethylalkohol	0,58	Chloroform	0,23	Quecksilber	0,0333
Aethylbromid	0,21	Essigsäure	0,50	Rizinusöl	0,43
Aethyljodid	0,16	Glycerin	0,58	Schwefelkohlenstoff	0,24
Allylalkohol	0,66	Kohlenstofftetrachlorid	0,20	Schwefelsäure	0,34
Ameisensäure	0,53	Methylalkohol	0,60	Terpentinöl	0,42
Amylalkohol	0,55	Methylanilin	0,51	Tetrachloräthylen	0,19
Anilin	0,50	Nitrobenzol	0,34	Toluol	0,40
Azobenzol	0,33	Olivenöl	0,47	Wasser	0,999
Benzol	0,41	Pentan	0,51	m-Xylol	0,40
Blut	0,88	Petroläther	0,5	Zuckerlösung 43%	0,76

Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

0°	1,008	20°	0,9989	40°	0,9990	80°	1,005
5	1,0044	25	0,9984	50	1,0000	90	1,007
10	1,0018	30	0,9983	60	1,0017	100	1,010
15	1,0000	35	0,9985	70	1,0034	200	1,062
						300	1,155

20c) Gase und Dämpfe. Spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p.

(Gase bei etwa 18°; Dämpfe bei höherer Temperatur.)

Aceton	0,3	Helium	1,26	Stickoxydul	0,22
Aethyläther	0,46	Jod	0,035	Stickstoff	0,249
Aethylalkohol	0,45	Jodwasserstoff	0,055	Terpentinöl	0,5
Aethylbromid	0,17	Kohlenoxyd	0,250	Wasserdampf (100 bis 125°)	0,38
Aethylen	0,40	Kohlensäure	0,215	Wasserdampf (128 bis 217°)	0,48
Ammoniak	0,52	Luft	0,24	Wasserdampf (8 Atm.) (250 bis 550°)	0,50
Argon	0,124	Methan	0,59	Wasserstoff	3,4
Benzol	0,3	Methylalkohol	0,5	Zinnchlorid	0,09
Brom	0,055	Sauerstoff	0,218		
Bromwasserstoff	0,082	Schwefelkohlenstoff	0,16		
Chlor	0,124	Schwefelwasserstoff	0,243		
Chloroform	0,15	Schweflige Säure	0,154		
Chlorwasserstoff	0,19	Stickoxyd	0,23		

Flüssige Gase.

Sauerstoff	0,35	Stickstoff	0,43

Spezifische Wärme bei konstanten Volumen c_v.

(Zwischen 0° und etwa 2000°.)

Argon	0,074	Sauerstoff	0,183	Wasserdampf	0,580
Chlor	0,093	Schwefelkohlenstoff	0,137	Wasserstoff	2,89
Kohlensäure	0,238	Stickstoff	0,215	,, (unterhalb —213°)	1,5

20d) Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v der Gase und Dämpfe.

(Gase bei etwa 18°; Dämpfe meist bei höherer Temperatur.)

Acetylen	1,26	Kohlenoxyd	1,40
Aethan	1,22	Kohlensäure	1,30
Aethyläther	1,09	Kohlenstofftetrachlorid	1,13
Aethylalkohol	1,13	Luft	1,40
Aethylbromid	1,19	Methan	1,31
Aethylchlorid	1,19	Methyläther	1,11
Aethylen	1,24	Methylalkohol	1,25
Ammoniak	1,30	Ozon	1,29
Argon	1,67	Phosphor	1,18
Benzol	1,10	Propan	1,14
Brom	1,29	Quecksilber	1,666
Bromwasserstoff	1,42	Sauerstoff	1,40
Chlor	1,36	Schwefelkohlenstoff	1,20
Chloroform	1,11	Schwefelwasserstoff	1,34
Chlorwasserstoff	1,40	Schweflige Säure	1,26
Essigsäure	1,15	Stickoxydul	1,31
Helium	1,66	Stickstoff	1,40
Jod	1,30	Wasserdampf	1,28
Jodwasserstoff	1,40	Wasserstoff	1,41

Literatur. *Die verschiedenen Kompendien der Physik wie* **Müller-Pouillet**, *Braunschweig.* — **Wüllner**, *Leipzig* — **Winkelmann**, *Leipzig* — **Chwolson**, *Braunschweig* — **Kohlrausch**, *Praktische Physik, Leipzig (mit vielen Literaturangaben)* — **Wiedemann-Ebert**, *Braunschweig* — **Ostwald-Luther**, *Physiko-chemische Messungen, Leipzig.* — *Neuere Einzelliteratur: Verhandlungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen; ferner:* **Eucken**, *Sitzungsber. Berl. Akad. 1912, S. 141 u. Jahrb. d. Radioakt.* **8**, *S. 489, 1912.* — **Nernst**, *ebenda, 1910, S. 262.* — **Pier**, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **15**, *S. 563, 1909;* **16**, *S. 897, 1910.* — **Scheel und Heuse**, *Ann. d. Physik (4),* **37**, *S. 79, 1912 u.* **40**, *S. 473, 1913.* — **Wigand**, *Jahrb. d. Radioakt.* **9**, *S. 54, 1913.* — *Zahlenwerte und Literaturangaben in* **Landolt-Börnstein**, *Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin.*

Karl Scheel.

Kambrium.

1. Abgrenzung. 2. Gesteine. 3. Paläontologischer Charakter. 4. Das Kambrium in Schweden. 5. Verbreitung und Entwickelung des Kambrium. a) Unterkambrium. α) Meeresbecken der Rocky Mountains. β) Nordatlantisches Meer. γ) Pandschabprovinz des Unterkambrium. δ) Kontinente des Unterkambrium. b) Das Mittelkambrium. α) Die mediterrane mitteleuropäische Transgression. β) Der Pazifische Ozean der kambrischen Zeit. c) Das Oberkambrium. α) Rückzug des Meeres aus dem mitteleuropäischen Gebiet. β) Transgression des Algonkischen Kontinents in Nordamerika. γ) Nordatlantisches Meer. δ) Das Pazifisch-amerikanische Meer.

1. Abgrenzung. Das nach Wales (mittelalterlich = Cambria) benannte Kambrium oder die kambrische Formation erreicht bis siebentausend Meter Mächtigkeit und lagert meist diskordant auf präkambrischen Sedimenten oder kristallinen Schiefern. Ein faunistischer und petrographischer Uebergang zu dem folgenden Silur wird verhältnismäßig selten beobachtet.

2. Gesteine. Die durchweg marinen Gesteine sind (abgesehen von zweifelhaften Glazialbildungen[1]) dunkel gefärbte Tonschiefer, Grauwacken und Sandsteine, welche meist mit einem basalen Konglomerat, dem sicheren Anzeichen einer Transgression, beginnen. Kalk ist zwar vielfach sehr mächtig, aber auf einzelne Gegenden (Schonen, Sardinien, Nordschottland, Ostasien, westliches Nordamerika) beschränkt und häufig in der Form von bituminösen Stinkkalkknollen im Schiefer vorhanden (Skandinavien).

Die kambrischen Gesteine sind meist stark gefaltet und dementsprechend zu ganz- oder halbkristallinen Gebilden (Phyllit, Marmor) umgewandelt. Wo sie ungestört lagern, ist die ursprüngliche Beschaffenheit zuweilen noch erhalten (Potsdam- und Tontosandstein, plastische Tone und lose Sande in Estland). Deckenartige Eruptivlagen (Diabase), welche gleichzeitig mit den normalen Sedimenten gebildet wurden, sind wenig verbreitet (Böhmen, Vogtland, Norwegen).

Von den älteren präkambrischen Formationen unterscheidet sich das Kambrium durch das Zurücktreten der Eruptivbildungen, von dem Silur durch die geringere Verbreitung der Kalke.

3. Paläontologischer Charakter. Die aus dem Kambrium beschriebenen Algenreste sind entweder als Spuren von Würmern oder als Eindrücke flottierender Medusen („Eophyton“) zu deuten. Die Wurmröhren (Scolithus, Arenicolites, Salterella) gestatten noch die zuverlässigste Deutung. Sehr schön erhaltene Chätopoden und Gephyreen, an deren Abdrücken Segmentierung, Parapodien, Borstenbüschel, Tentakeln und Darmkanal sichtbar sind, kommen nach Walcott im Mittelkambrium der Rocky Mts. vor. „Oldhamia“ ist dagegen eine Fältelungsform der Schiefer. Pflanzliche Reste fehlen somit ganz.

Die größeren Gruppen der wirbellosen Meerestiere sind bereits — mit Ausnahme der Asteriden, Echiniden und Bryozoen — vorhanden, obwohl die Reste gerade der niedrigsten Formen, der Protozoen (Globigerina, Ovulina) und Spongien (Protospongien), wenig hervortreten. Die in der Alten und Neuen Welt weit verbreiteten Archäocyathinen dürften einer besonderen, ausgestorbenen Gruppe der Korallen oder wahrscheinlicher der Kalkspongien entsprechen. Näher an bekannte Formen schließen sich die fünf- oder vierstrahligen Ausgüsse der Leibeshöhle von Medusen an. Die Hydrozoen werden durch die erloschene Gruppe der Graptolithiden (Ordnung Axonolipa) vertreten, erreichen jedoch erst im obersten (zuweilen schon zum Silur gerechneten) Kambrium mit Dictyonema (daneben mit Bryograptus und Dichograptus) größere Häufigkeit. Unter den Echinodermen kennt man nur die Cystoiden (z. B. Eocystites und Trochocystites) mit Sicherheit, während die Crinoiden lediglich durch Bruchstücke vertreten sind. Die Mollusken sind durch zweifelhafte Formen, wie Fordilla (Zweischaler oder Ostracode?), Hyolithus und Theca, ferner durch seltene Gastropoden (Scenella, Bellerophon, Euomphalus, Raphistoma, Platyceras, Maclurea) und Cephalopoden (Volborthella und Piloceras) schon im Unterkambrium vertreten; im Oberkambrium erscheinen große gewundene Nautileen. Von Crustaceen sind vereinzelte Ostracoden (Leperditia, Aristozoe, Beyrichia), Gigantostraca (Aglaspis Hall.) und Phyllopoden (Protocaris und Hymenocaris) bekannt.

Alle genannten Gruppen werden von den Brachiopoden und vor allem den Trilobiten an Bedeutung bei weitem übertroffen. Unter den Brachiopoden wiegen hornschalige, schloßlose Formen aus den Familien der Linguliden (Lingulella, Lingula), Oboliden (Obolus, Mickwitzia, Kutorgina, Neobolus, Obelella, Lakhmina, Linnarssonia), Acrotretiden (Acrotreta, Acrothele), Disciniden

[1]) Bei der angeblichen Eiszeit des Kambriums ist entweder die Altersbestimmung zweifelhaft — so in China (Richthofen, China III S. 110 Anm. und V, S. 10 Anm.) und im nördlichen Norwegen (Varanger-Fjord) — oder es handelt sich wie in Australien um geschrammte Gerölle, deren Politur auf Gebirgsdruck zurückgeführt wird (Basedow) und deren Altersbestimmung ebenfalls ganz zweifelhaft ist, sie gehören nach Noetling zur Dyas.

(Discinolepis) vor. Die Oboliden und Acrotretiden sind — abgesehen von einer in das tiefste Silur hinaufgehenden Art (Obolus siluricus) — ausschließlich kambrisch, während die beiden anderen Familien noch jetzt leben. Kalkschalige Brachiopoden — Orthis, Orthisina, Synthrophia, Huenella (Pentameridae) und Camarella (Rhynchonellidae) — treten den Hornschalenträgern gegenüber vollkommen zurück.

Wie die Brachiopoden durch vorwiegend hornige Ausbildung der Schale, so sind die kambrischen Trilobiten durch das Fehlen der Augen und die Unfähigkeit sich einzurollen ausgezeichnet. Die wichtigsten, mit Ausnahme von Agnostus auf das Kambrium beschränkten Gattungen sind Olenellus (I)[1], Mesonacis (I) und Holmia (I), Paradoxides (II), Olenus, Peltura und zahlreiche Untergattungen in III, Dicellocephalus (III), ferner Conocephalus (I—II) und Ptychoparia (I—III), Sao (II), Ellipsocephalus (I, II), Arionellus = Agraulos (I, II), Anomocare (II), Dorypyge (I, II), Agnostus (I bis III, Untersilur) und Microdiscus (I—II).

Die große Mehrzahl der vorstehend erwähnten Gattungen kommt nicht nur in feinschieferigen und kalkigen Gesteinen, sondern auch in zweifellosen, durch Wellenfurchen gekennzeichneten Litoralbildungen (Pribram, Blauer Ton Rußlands) vor; somit ist eine Erklärung der Augenlosigkeit durch abyssische Lebensbedingungen ausgeschlossen. Die Annahme, daß der Verlust des früher vorhandenen Sehvermögens durch wühlende Lebensweise im Schlamme bedingt ist, ist naheliegend.

Trotz der Länge der präkambrischen Zeit, während der die genannten Stämme der Wirbellosen sich entwickelten, zeigen manche kambrischen Gruppen noch eine primitive Beschaffenheit — so die Brachiopoden, bei denen fast ausschließlich schloßlose Formen auftreten, die Graptolithen mit der weniger differenzierten achsenlosen Gruppe und die Echinodermen, die ausschließlich durch festgewachsene Pelmatozoen vertreten sind.

4. Das Kambrium in Schweden. Trotzdem die kambrische Formation zuerst von Sedgwick in England unterschieden wurde, bildet jetzt Schweden den Ausgangspunkt für die Einzelgliederung in Stufen und Zonen. Das Oberkambrium ist nach Brögger in Norwegen besonders fossilreich entwickelt.

Die Uebereinstimmung der englischen Faunen und der meisten Horizonte mit Skandinavien ist von der Olenelluszone bis zu der oberen Grenze (Ceratopygekalk = Tremadoc; Dictyonemaschiefer) erwiesen. Auch der Harlech grit in Wales und die basale Serie der Arkosen und Konglomerate der nördlichen Hochlande haben ihr Analogon in dem Fucoiden- und Eophytonsandstein. Nur die Zone des mit dem amerikanischen Olenellus Thompsoni Hall zunächst verwandten Olenellus Lapworthi Peach et Horne ist in Skandinavien noch nicht nachgewiesen. Man unterscheidet die folgenden Abteilungen und Zonen in Skandinavien:

Oberkambrium mit Olenus und Dictyonema (= Lingula flags in England)		Z. m. Dictyonema flabelliforme, Acerocare
		(Z. m. Cyclognathus micropygus und Acerocare, nur in Schonen)
		Z. m. Peltura scarabaeoides und Sphaerophthalmus
		Z. m. Eurycare und Leptoplastus
		Z. m. Parabolina spinulosa und Orthus lenticularis
		(Z. m. Beyrichia Angelini; Nerike)
		Z. m. Olenus gibbosus und truncatus
		Z. m. Agnostus pisiformis (mut. socialis)
Mittelkambrium mit Paradoxides und Ellipsocephalus (= Menevian und Solwa in England	Andrarumkalk	Konglomerat mit Orthis exporrecta
		Z. m. Agnostus laevigatus
		Z. m. Paradoxides Forchhammerei und Centropleura Loveni (Harpides, Dolichometopus)
		Z. m. Par. Davidis (Microdiscus u. Par. Tessini)
		Z. m. Par. Tessini (Ellips. granulatus, Conocoryphe exsulans, Agnostus rex)
		Z. m. Par. Oelandicus (Ellipsocephalus polytomus, Agn. regius)
Unterkambrium mit Olenellus und Mickwitzia (= Caerfai in England)		Z. m. Olenellus Kjerulfi (Obolella sagittalis, Protospongia fenestrata)
		„Fucoiden"sandstein, Eophytonsandstein mit Olenellus (Schmidtiellus) Torelli und Mickwitzia monilifera. Windgeschliffene Kantengeschiebe.

Darunter: Präkambrium und Grundgebirge.

[1]) Die beigesetzten Zahlen bedeuten: I Unterkambrium, II Mittelkambrium, III Oberkambrium. Die Tremadocstufe wird zum Silur gerechnet. Hydrocephalus ist die Jugendform von Paradoxides.

[2]) In Norwegen noch im tiefsten Silur.

5. Verbreitung und Entwickelung des Kambriums. 5a) Das Unterkambrium. Die Verbreitung der basalen Konglomerate und Sandsteine. Das untere Kambrium beginnt überall, wo eine vollständige Entwickelung vorliegt, mit Konglomeraten und anderen klastischen Gesteinen.

Die Anzeichen einer weitausgreifenden, alte präkambrische Festländer bedeckenden Transgression sind aus ganz Nordeuropa (nördliche und südliche baltische Länder, Skandinavien, Wales, Schottland und Nordfrankreich), aus Sardinien (1), aus dem Osten und Westen von Nordamerika, New Foundland, Utah, Nevada, British Columbia (2), aus China sowie aus der Indischen Salzkette (Purple sandstone oder Khewra group des Pandschab) bekannt geworden. In China entspricht die sinische Formation Richthofens ungefähr dem Kambrium sowie zum Teil noch dem Präkambrium.

Aehnliche geologische Verhältnisse beobachten wir auf der anderen Seite des Stillen Ozeans. In Nevada (Prospect mountain), British Columbia (Bow River) und Utah (Big Cottonwood Cañon) ist die Mächtigkeit der unter dem Olenellusniveau liegenden Quarzite und Sandsteine derart, daß man ihren unteren Teil noch dem Präkambrium zuweist. Die außerordentliche Mächtigkeit, welche die sinische Formation im Liegenden des Ober- und Mittelkambriums besitzt, entspricht dieser Deutung. Die sinische Formation beginnt mit einer Transgression über Gneiß und Präkambrium (Wutaiformation), ebenso wie das jüngere Präkambrium in Canada über älteren Grünstein (Shuswap) transgrediert. Jedenfalls ergibt sich für den nördlichen Teil des pazifischen Weltmeeres ein geologisches Alter, welches dem durch bestimmbare Versteinerungen gekennzeichneten Unterkambrium entspricht, wahrscheinlich aber überall noch darüber hinausreicht.

Die Olenellusstufe. Die grobklastischen Bildungen gehen nach oben zu in feinere, sandige oder tonige Schichten über, deren Mächtigkeit im atlantischen Gebiet 3) gering ist. Kalke sind äußerst selten. Die bezeichnende Gattung Olenellus 4) ist in allen erwähnten Gebieten — neuerdings auch in Südchina (Mesonacis Verneaui Mansuy in Yünnan) — sowie ferner in Westaustralien 5) gefunden worden.

Innerhalb der Olenellusstufe ist Olenellus s. str. (O. Thompsoni, O. Gilberti und O. Lapworthi), Mesonacis (M. Mickwitzi und M. vermontana), Protypus und einige seltenere Gattungen 6) auf die ältere Zone beschränkt. Auch die Untergattung Holmia (H. Bröggeri) ist bereits hier (Schicht Nr. 2, bei Manuels Brook s. v.) vorhanden. Die tiefere Zone wurde bisher in Nordschottland, Wales (St. Davids 7), Estland, Sardinien, ferner in New Foundland, British Columbia, Utah und Nevada nachgewiesen.

Die höhere Zone ist durch Ellipsocephalus und das Fortleben von Holmia (H. Kjerulfi in Skandinavien und Neu-Braunschweig, H. Callavei in Shropshire) ausgezeichnet.

Trotzdem wir bezüglich der Kenntnis unterkambrischer Faunen erst im Beginn des Erkennens stehen, gestatten faunistische Verschiedenheiten bei Trilobiten und Brachiopoden die Annahme des Vorhandenseins getrennter Meeresbecken:

α) Das Meeresbecken der Rocky-Mountains (Walcott 8, 9) war von dem Osten Amerikas durch breite Landmassen getrennt und faunistisch verschieden. Der Osten gehört dem nordatlantischen Meeresbecken der unter- und mittelkambrischen Zeit an. Die Zahl der Arten, welche dem Osten und Westen gemeinsam sind, ist sehr geringfügig (7 von 150). Für den Westen bezeichnend ist die Gruppe des Olenellus Gilberti, Crepicephalus, Oryctocephalus, Anomocare, Acrotreta, Acrothele und Ethmophyllum.

β) Nordatlantisches Meer. Unverhältnismäßig größer (18) ist die Zahl der Gattungen, welche bisher nur im Osten gefunden wurden: Mesonacis und Holmia, Conocephalus, Arionellus (= Agraulos Corda auct.), Agnostus, Microdiscus, Bathynotus, Platyceras, Straparollina, Raphistoma, Helenia, Hyolithellus, Salterella, Camarella, Orthisina, Paterina (= Kutorgina labradorica Bill.), Linnarssonia, Iphidea. Zu dem nordatlantischen Becken gehört die langgestreckte Zone von Ablagerungen, welche von Labrador (Belle-Isle-Straße) durch New Foundland, Neu-Braunschweig (Acadia), Vermont (Bennington quarzit), Massachusetts (N. Attleboro und Braintree), New Jersey (Reading quarzit), New York (Adirondack und Green Mts.), Pennsylvania (10), Virginia (Chilhoweequarzit) bis Ost-Tennessee und Alabama hinabreicht.

Die Bedeutung dieser faunistischen Uebereinstimmung wird dadurch unterstrichen, daß in den gleichalten Ablagerungen Europas nur eine einzige eigentümliche Gattung, der litorale Brachiopode Mickwitzia vorkommt. Hingegen sind gerade die wichtigsten, auch in tieferem Wasser heimischen Trilobiten, die Gruppe des Olenellus Thompsoni Hall, Holmia und Mesonacis, Ellipsocephalus, Arionellus und Agnostus in Europa und Amerika durch nah verwandte und idente Arten 11) vertreten. Auch unter den weniger veränderlichen Brachiopoden finden sich idente Arten wie Linnarssonia sagittalis Salt. sp. und Kutorgina cingulata Bill. Von „Pteropoden“ werden Salterella pulchella, Helenia bella und Hyolithellus micans

angeführt, deren Identität mit amerikanischen Formen sicher oder wenigstens höchst wahrscheinlich ist.

Daß auch zur unterkambrischen Zeit bedeutende facielle Unterschiede innerhalb desselben Meeresbeckens vorkommen, beweist die Auffindung einer der Olenellusfauna gleichalten in tiefem Wasser heimischen Tiergesellschaft in Neu-Braunschweig 12). Die neuerdings auch in England (Comley) nachgewiesene „Protolenusfauna" liegt unter der Zone des Paradoxides lamellatus (vgl. oelandicus), entspricht also dem Unterkambrium, enthält aber neben zahlreichen bekannten Arten dieser Stufe eine Reihe von Trilobitengattungen, bei denen der große Augensockel von der Nackenfurche bis zur Glabella reicht: Protolenus, Protagraulos (verwandt mit Arionellus Barr. = Agraulos Corda) und Micmacca Matth.; Ellipsocephalus und Avalonia kommen auch in der Olenellusfacies vor. Bemerkenswert ist ferner das Vorkommen von Foraminiferen (Orbulina und Globigerina), kleinen Brachiopoden (Lingulella, Obolus, Acrotreta, Acrothele), Gastropoden (Hyolithus und Pelagiella Matth.) sowie Ostracoden (Hipponicharion, Beyrichia, Primitia, Leperditia).

Das Unterkambrium von Sardinien bildete einen Ausläufer des nordatlantischen Meeres. Wenngleich ein eingehender Vergleich ausgeschlossen ist, so verweist doch das Vorkommen von Archäocyathinen, Paradoxides mediterraneus und Conocoryphe Levyi auf einen unmittelbaren Zsammenhang mit Südfrankreich und dem nordatlantischen Ozean. Aus dem iberischen, räumlich sehr ausgedehnten Kambrium sind bisher — abgesehen von spanischen und portugiesischen Paradoxidesschichten — nur Archäocyathinen 13) bekannt geworden, die außerdem in Schottland, Sardinien und dem Westen Amerikas vorkommen.

γ) Pandschabprovinz des Unterkambrium. Die in der Indischen Salzkette 14) bisher gefundenen Trilobitengattungen Olenellus (Redlichia) Noetiingi Redl. Ptychoparia [Pt. indica Waag. sp. 15)] gehören nebst Lingula, Orthis und Stenotheca zu den auch anderwärts das ältere Kambrium kennzeichnenden Typen. Die Brachiopoden sind jedoch fast durchweg eigentümlich, so Neobolus, Lakhmina, Schizopholis und Discinolepis. Eigentümlich ist ferner die Häufigkeit der Dolomite und vor allem das Vorkommen einer Salzbildung (deren Alter allerdings nicht ganz sicher ist).

δ) Kontinente des Unterkambrium (Algonkischer, Arktischer, Mitteleuropäischer Kontinent). Wenn bei der Rekonstruktion alter Meeresbecken die gleichmäßige Verteilung der fossilen Faunen manche geographische Lücken ausfüllt, so ist der Versuch, die Grenzen der Kontinente zu bestimmen, mehr von geologischen Beobachtungen abhängig.

Bis zu dem Wahsatchgebirge in Utah und dem Eurekagebiet (in Nevada) reicht von Norden her die selbständige Entwickelung der drei kambrischen Stufen 16). Dagegen lagert in Arizona (Grand Cañon), in Neu-Mexiko und Texas transgredierendes Oberkambrium auf schwach aufgerichteten präkambrischen Schichten. Dieselbe Lagerung herrscht nach Walcott auch in Wyoming, Südmontana, Dakota (den Black-Hills), Missouri (Ozark Mt.), Wisconsin, Minnesota und in den Adirondackbergen (New York). Jedenfalls hat hier während oder nach dem Abschluß der präkambrischen Zeit eine Aufrichtung der Schichten stattgefunden, und dieses ziemlich genau die Mitte des Kontinentes einnehmende algonkische Land wurde erst von der oberkambrischen Transgression wieder überflutet.

Weniger sicher begründet ist die Annahme eines arktischen Kontinentes. Es ist wesentlich der litorale Charakter der unteren und der mittelkambrischen Sedimente sowie die Einheitlichkeit der europäischen und ostamerikanischen Fauna, welche das Vorhandensein einer uralten den Norden des Atlantik in ostwestlicher Richtung durchziehenden Küstenlinie wahrscheinlich macht. Auch die Mitte von Europa dürfte am Beginn der kambrischen Zeit landfest gewesen sein: Sardinien, Südspanien, Nordfrankreich, Bornholm, Estland enthalten altkambrische litorale Bildungen mit rundgeschliffenen Dreikantern. Das vollkommene Fehlen gleichalter Formationen in der wohl durchforschten Mitte von Europa fällt um so mehr ins Gewicht, als aus Languedoc und Böhmen gleichartig 17) entwickelte mittelkambrische Transgressionsbildungen 18) bekannt sind.

5b) Das Mittelkambrium (Paradoxidesschichten = Georgian Walcott). Während der mittelkambrischen Zeit läßt sich in einigen Gebieten ein Vorrücken, in anderen ein Rückzug des Meeres nachweisen. Die positive Bewegung mag die negative in den bisher untersuchten zugänglichen Teilen der Erde um ein geringes überwiegen. Wahrscheinlich weist das Vorkommen von skandinavischen Paradoxidesquarziten in der Gegend von Sandomir (Polen) auf ein Vordringen des mittelkambrischen Meeres in dieser Richtung hin. Andererseits ist in Nordschottland eine Einengung des kambrischen Meeres nachweisbar. Der Durnesskalk mit Salterella, Piloceras und Archäocyathus schließt sich am nächsten dem Unterkambrium an. Somit hat sich im Mittelkambrium aus Schottland wie von der Westseite des Atlantischen Ozeans das

Meer zurückgezogen. Die Paradoxidesfauna ist in Nordamerika nur in den drei am weitesten östlich gelegenen Küstengebieten bekannt: Im östlichen New Foundland (Manuels Brook), Neu-Braunschweig (St.-John) und Massachusetts (Braintree bei Boston). An dem letztgenannten weit nach Süden vorgeschobenen Punkte sind nur Schichten mit dem böhmischen Par. spinosus Boeck und dem nahe verwandten Paradoxides Harlani Green 19) gefunden worden, während im östlichen Teile von Canada die europäischen Zonen sämtlich mit Ausnahme des oberen Horizontes (Andrarumkalk) vertreten sind. Gegenüber der weiten Ausdehnung der Olenellusfauna, welche sich bis Südlabrador (Anse au Loup), Quebec (in den silurischen Konglomeraten) und Ost-Tennessee verbreitet, bedeutet dies eine wesentliche Einengung 20).

α) Die mediterrane mitteleuropäische Transgression. Der negativen Meeresbewegung im atlantischen Gebiete steht eine mittelkambrische Transgression gegenüber, welche den europäischen Urkontinent zwischen Böhmen und Mittelfrankreich überflutete und auch in Nordspanien 21) Reste der Paradoxidesfauna hinterlassen hat. Allerdings liegen nur aus Languedoc 22), Sardinien (vgl. oben) und Mittelböhmen (vgl. oben) die bezeichnenden Faunen vor. Die Ueberflutung der Mitte von Europa erfolgte also von Süden, von dem sardinischen Olenellusmeer aus und zeigt Beziehungen zu Nordamerika. Das Vorkommen des böhmischen Paradoxides spinosus in Massachusetts ist erwähnenswert, und auch die mittelkambrische Fauna der Montagne Noire (Languedoc) besitzt Verwandte in Neu-Braunschweig (23).

β) Der Pazifische Ozean der kambrischen Zeit. Eduard Sueß hat aus der Lage der Gebirgsketten in den großen Meeresbecken der Nordhemisphäre den Schluß gezogen, daß der Pazifische Ozean ein uraltes Becken darstellt, während das Atlantische Meer jüngeren Ursprungs sei. Die vergleichende Stratologie bestätigt diese aus tektonischen Erwägungen erwachsene Theorie. Ein arktischer Kontinent lag wahrscheinlich im Norden des heutigen Atlantischen Ozeans. Die bemerkenswerte Uebereinstimmung der mittelkambrischen Versteinerungen in den Felsengebirgen und in China erweist das Vorhandensein eines pazifischen Beckens im Mittelkambrium. Dagegen fehlt Paradoxides, die häufigste Gattung mittelkambrischer Art des atlantischen Gebietes in Westamerika, Argentinien und Ostasien.

Die Fossilfundorte des Mittelkambriums in den Felsengebirgen sind die Kalke des Prospektberges bei Eureka (Nevada), die Highland Range (Nevada), Antelope Springs und die Oquirrhberge in Utah, die Gallatinberge in Montana (nördlich des Yellowstone Park), vor allem die Kalkschiefer des Mt. Stephens24) (Provinz Alberta an der canadischen Pazifikbahn), welche über den Olenellusschichten lagern. Mit Ausnahme von Antelope Springs herrschen hier wie auf der anderen Seite des Stillen Ozeans im Mittelkambrium Kalke vor. Eine fast 7 km mächtige Schichtenfolge ist in den kanadischen Rocky Mountains beobachtet:

Abteilung	Stufe	
Oberkambrium	Ottertail-Kalk 526 m Chancellor-Schieferton 1372 m Cherbrooke-Kalk 420 m Paget-Kalk 110 m Bosworth-Kalk 565 m	
Mittelkambrium	Eldon-Kalk 830 m Stephen-Kalkschiefer 196 m mit sehr reicher Fauna 24) Cathedral-Kalk 486 m	
Unterkambrium	der Selkirk Mountains (westlich) Sir Donald-Quarzit 1524 m Ross-Quarzit (oberer Teil) 840 m. Konkordante Lagerung	der Rocky Mountains (östlich) (Bow River) Mt. Whyte-Sandstein 120 m St. Piran-Quarzit 823 m Lake Louise-Schiefer 32 m Fairview Sandstein 183 m Lokale Diskordanz
Jüngeres Präkambrium (Beltian)	Ross-Quarzit (unterer Teil) 760 m Nakimu-Kalk 107 m	

Die Fauna, welche von Richthofen 25) in den Kalksteinen der Provinz Liau-Tung nahe der Koreanischen Grenze und Gottsche später 26) in Korea selbst auffand, ent-

spricht, wie Dames erkannte, dem Mittelkambrium und ganz besonders seiner oberen Abteilung.

Für den Pazifischen Ozean des Kambriums ist die dem amerikanischen Olenoides quadriceps nahe stehende, auch in Korea vorkommende Gattung Dorypyge besonders wichtig. Diese durch ein mit Stacheln versehenes Pygidium ausgezeichneten Formen charakterisieren z. B. im Eurekaprofil die Olenellusschichten und das Mittelkambrium.

Demnach sind die chinesischen Gesteine mit Dorypyge Richthofeni von Wu-lo-pu älter als die mittelkambrischen Kalke von Sai-ma-ki und Ta-ling mit Conocephalus, Anomocare und Ptychoparia (Liostracus) (27). In Korea kommen die kambrischen Trilobiten, u. a. Anomocare planum Dames, A. majus Dam. sowie Lingulella Nathorsti Linn. nur in einer 30 m mächtigen Schichtgruppe vor. Auch aus Schantung, Schansi und Schensi sind gleichalte Bildungen bekannt.

Bezeichnend für das pazifische Mittelkambrium ist 1. das Fehlen von Paradoxides, 2. das häufigere Auftreten von Dorypyge (bezw. Olenoides) und der ältesten Asaphiden Bathyuriscus, Dolichometopus und Asaphiscus.

5c) Das Oberkambrium. (Olenusschichten, Potsdamsandstein in Amerika). Zwei groß artige, sicher nachweisbare geologische Ereignisse kennzeichnen die oberkambrische Zeit: 1. Der Rückzug des Meeres aus dem mitteleuropäischen Gebiet. 2. Die Transgression des Algonkischen Kontinents in Nordamerika.

α) Der Rückzug des Meeres aus dem mitteleuropäischen Gebiet. Gleichzeitig mit der Ueberflutung des Binnenlandes von Nordamerika (die nach Schuchert schon im Mittelkambrium erfolgte), trat eine vollständige Trennung des Akadischen, durch die nordatlantische Olenusfauna gekennzeichneten Oberkambriums von der Dicellocephalusfauna des den heutigen amerikanischen Kontinent bedeckenden Meeres ein. Das letztere Ereignis ist wohl als erste Aufwölbung im Gebiet der Appalachien zu deuten. Auch im Oberkambrium dürften die positiven und negativen Aenderungen des Meeresniveaus ungefähr die gleiche räumliche Ausdehnung besitzen.

Die Basis für die Annahme eines Meeresrückzuges aus dem Mediterrangebiet beruht auf dem vollkommenen Fehlen aller oberkambrischen Schichten zwischen dem Paradoxidenniveau und dem in Böhmen sowie im Süden von Europa nachgewiesenen Untersilur.

β) Die Transgression des Algonkischen Kontinentes in Nordamerika. Die vielleicht schon am Schlusse des Mittelkambriums beginnende Transgression des nordamerikanischen Kontinents überflutet das Land vom Rande der heutigen Rocky-Mountains bis New York, ohne jedoch den damaligen nordatlantischen Ozean zu erreichen. Andererseits verschiebt sich — wohl durch eine von der Bewegung des Meeres unabhängige Gebirgsfaltung — die Küste des nordatlantischen Ozeans weiter nach Nordosten. Die europäischen Zonen mit Parabolina und Dictyonema finden sich nur in Acadia, während die Paradoxidesfauna noch in Massachusetts in typischer Entwickelung vorkommt.

Die Untersuchung der oberkambrischen Dicellocephalusfauna und ihrer Sedimente in den verschiedenen Teilen der Vereinigten Staaten ist besonders das Werk Halls und Walcotts. Doch tritt schon bei einer flüchtigen Durchquerung der im Osten und Westen fast unverändert bleibende Charakter des Potsdamsandsteins mit seinen Wellenfurchen und Trockenrissen klar hervor. Das vordringende Meer drang über das Land vor und lagerte die klastischen Massen, welche von der Brandung verarbeitet oder von Strömen zugeführt waren, als Sandbänke längs der Küste oder in weiter abliegenden, flach bleibenden Meeresteilen ab. In Arizona und Texas, Missouri, in den Black Hills (Wyoming-Dacota) am Ostabfall der Felsengebirge, dann längs der ganzen Nordgrenze in Minnesota, Wisconsin, Michigan, endlich in Canada und den Adirondackbergen im Staate Newyork, überall ist das Bild dasselbe: Der Potsdam-Sandstein lagert diskordant auf präkambrischen Gesteinen und umschließt eine im wesentlichen einheitlich gestaltete, von der atlantischen völlig verschiedene Fauna. Im Grand-Cañon des Colorado enthalten die unteren roten („Tonto“-) Sandsteine nur Wurmröhren, während in den oberen, heller gefärbten, mergeligen Sandsteinlagern Brachiopoden und Trilobiten gefunden werden.

Nach dem Vorhergegangenen sind folgende oberkambrische Meeresbecken nachweisbar:

γ) Nordatlantisches Meer. Nachdem dies uralte Meer anfänglich in Amerika (Massachusetts) und in Osteuropa (Polen) eine Einengung erfahren hatte, erfolgte gegen Schluß des kambrischen Zeitalters eine Vertiefung des Ozeans. Die Dictyonemaschiefer, eine ausgesprochene Tiefseebildung, finden sich über den altkambrischen Schichten von Skandinavien, England und Neu-Braunschweig; sie überlagern auch in Estland die wenig mächtige Küstenbildung des Obolensandsteins und sind in Belgien die einzige versteinerungsführende Schicht des Kambriums über den fast versteinerungsleeren Phylliten von Salm, Revin und Fumay.

δ) **Das Pazifisch-amerikanische Meer.** Es bedeckt fast die ganze südliche Hälfte von Nordamerika und reicht wahrscheinlich über den Pazifischen Ozean bis Nordchina. Die Kalke von Liau-Tung bilden jedenfalls noch nicht den hangendsten Teil der sinischen Formation.

Von den drei großen Landmassen des Beginnes der kambrischen Zeit ist am Schluß des Weltalters der Algonkische Kontinent verschwunden, die beiden anderen haben jedoch eine wesentliche Erweiterung erfahren.

Das arktische Festland dürfte sich in Ostamerika weiter nach Süden ausgedehnt haben, da die einschneidende Verschiedenheit der amerikanisch-pazifischen und der atlantischen Fauna eine solche Trennung voraussetzt.

Ein europäisches Festland entsprach etwa dem heutigen Mittelmeergebiet und wahrscheinlich auch der sarmatischen Ebene.

Bemerkenswert ist die Geringfügigkeit vulkanischer und tektonischer Ereignisse sowie das vollkommene Fehlen von Ablagerungen auf den Kontinenten der kambrischen Zeit.

Literatur. *1) Wo* ***Bornemann*** *die vorhandenen Sandsteine als Strand- oder Dünenbildung deutet. — Vgl. die Dreikanter von Lugnas. — 2) Bowen River-Quarzit. — 3) New Foundland-Prospect Mountain-Quarzit. — 4) Daneben Microdiscus, Ellipsocephalus, Olenoides, Ptychoparia, Conocephalus, Bathynotus, Crepicephalus, Oryctocephalus u. a. — 5) Quarterly Journ. Geol. Society. Mai 1892, p. 241 erwähnt* ***H. Woodward*** *ganz kurz das Vorkommen von Olenellus (?) und Salterella von Kimberley, Westaustralien. — 6) Bathynotus, Oryctocephalus, Crepicephalus. — 7)* ***Hicks,*** *Quart. Journ. Mai 1892, p. 241. — 8) The Fauna of the Lower Cambrian or Olenellus-Zone. 10. Ann. Rep. U. S. Survey. 1890. — 9) Umfaßt British Columbia (Mt. Stephens und Cathedral Mt. an der Canadischen Pacific Bahn, Utah (Wahsatch und Oquirrh Mts.) und Nevada (Silver Peak, Pioche, Highland Range, Eureka). Im Süden (Arizona, Neu-Mexico, Texas) war Festland, das Kambrium beginnt erst mit höheren Schichten. S. u. — 10)* ***Walcott,*** *Notes on the Cambrian rocks of Pennsylvania. American Journal of science, Vol. 47, Jan. 1894, p. 37. — 11) Olenellus Lapworthi Peach et Horne cf. O. Thompsoni Hall, Olenellus (Holmia) Mickwitzi Schmidt cf. O. vermontana Walc. Olenellus Kjerulfi kommt auf beiden Seiten des Ozeans vor. — 12)* ***G. F. Matthew,*** *Protolenus-Fauna (Transact. N. York. Acad. Sciences, XIV, 1895, 101—153, T. 1—11, Ref. N. J. 1897, I, p. 322. — 13)* ***Frech,*** *Lethaea palaeozoica Bd. I, p. 303. Ethmophyllum Marianum F. Roem. sp. aus der Sierra Morena; die andere bisher beschriebene Art von Ethmophyllum stammt aus Nevada und wird hier von Archaeocyathus s. str. begleitet (****Hinde,*** *Quart. Journ. Geol. Society 1839, p. 133, 434). — 14) Vgl. besonders:* ***Waagen,*** *Salt Range Fossils IV, p. 94 und* ***Noetling,*** *On the Cambrian Formation of the Eastern Salt Range. Rec. Geolog. Survey of India, Vol. XXVII, T. 3, 1894. —* ***Redlich,*** *Mem. Geol. survey India New series Vol. I, p. 1—13, 1899. —* ***Walcott,*** *Proc. Washington Ac. of siences 1905, p. 251. — 15) Conocephalus Warthi Waag. ist eine typische Ptychoparia mit beweglichen Wangen. — 16) 10. Ann. Rep. U. S. Geol. Survey, Taf. 44, Bull. U. S. Survey, Nr. 81 (Cambrian). Taf. III. — 17) Paradoxides rugulosus Corda, Conocephalus coronatus. — 18) Die Bestimmung der 10 m mächtigen Konglomerate mit Orthis Kuthani Pompeckj als Unterkambrium kann nicht als erwiesen gelten. Die darüber lagernden böhmischen Paradoxidesschichten entsprechen ausschließlich der skandinavischen Zone des Par. Tessini, die Zone mit Orthis Kuthani somit derjenigen des Parad. oelandicus. — 19)* ***Walcott,*** *Fauna of the Braintree Argillites. Bull. U. S. Geol. Survey, Nr. 10 (1884), p. 41 ff. — 20) Nur in Labrador könnte das Fehlen der Paradoxidesfauna durch spätere Denudation erklärt werden, da hier Olenellusschichten das hangendste Glied der Schichtenfolge bilden. Bei Quebec fehlt die Paradoxidesfauna in den silurischen Konglomeraten und bei Rogersville, Osttennessee, ist das Mittelkambrium zwischen den oberen und unteren Gliedern der Formation nicht vertreten. Aus Georgia und Alabama wird nur das Vorkommen einer „middle Cambrian Fauna" ohne nähere Angaben erwähnt. Bull. U. S. Geol. Survey, 81, p. 304. — 21) Schiefer von Rivadeo, nach* ***Verneuil und Barrois.*** *— 22)* ***Bergeron,*** *Etude géologique du massif ancien situé au sud du Plateau Central. Ann. des sciences géologiques, Bd. 22, 1889, p. 75 ff. Im Liegenden der Paradoxidesschichten treten grobe Sandsteine mit Spuren von Röhrenwürmern auf, welche eine Mächtigkeit von einigen hundert Metern besitzen und allmählich in Phyllite übergehen sollen. Wenn man diese Sandsteinschichten dem Unterkambrium zurechnet (wofür kein paläontologischer Grund spricht), ergibt sich eine verhältnismäßig geringere Ausdehnung der mittelkambrischen Transgression. — 23)* ***Matthew,*** *Canadian Record IV (1890), p. 260. Vergleicht:*

Languedoc.	Acadia.
Par. rugulosus var.	*cf. Par. Etminicus.*
Conocephalus coronatus var.	*cf. Con. Matthewi.*
„ Levyi	*cf. „ Baileyi*
„ Heberti	*cf. „ Walcotti*
Ptychoparia Rouayrouxi	*cf. Ptych. Robbi.*
Agnostus Sallesi	*cf. A. vir.*
Trochocystites Barrandei	*cf. Eocystites primaevus.*

24) Nach ***Rominger und Walcott*** *(U. S. Bull. 81, S. 170 und 327, wo auch die Literatur angegeben ist) finden sich am Mt. Stephens: Lingulella Macconelli Walc. Crania columbiana Walc. Kutorgina prospectensis Walc. Acrotreta gemma var. depressa Walc. Linnarssonia sagittalis Bill. sp. Orthisina Albertae Walc. Platyceras Romingeri Walc. Hyolithellus micans Bill. Agnostus interstrictus White. Olenoides nevadensis Meek sp. Olenoides spinosus Walc. sp. Ptychoparia Cordillerae Rom. sp. Dolichometopus (Bathyuriscus) Howelli Walc. Bathyuriscus Dawsoni Walc. Karlia Stephanensis Walc. Dolichometopus Klotzi Rom. sp. — 25)* ***v. Richthofen,*** *China, II, S. 94 u. 101. —*

Dames, *ebenda, IV, S. 33. — 26)* ***Gottsche.*** *Geologische Skizze von Korea. Sitz.-Ber. der Kgl. preuß. Akademie 1886 (XXXVI), Sitzung vom 15. Juli, S.-A., S. 2. — Gottsche gliedert die kambrische Schichtenreihe in unten 1. Sandstein, 2. untere Mergelschiefer mit Wellenfurchen und Trockenrissen, 3. obere Mergelschiefer mit Kalk vom Habitus des Andrarumkalkes, 4. untere Kalke mit Trilobiten, 5. obere Kalke ohne Versteinerungen. — 27) Die Annahme eines unterkambrischen Alters für die Dorypygeschichten ist diskutabel geworden, seit Walcott eine echte Dorypyge aus den Olenellusschichten von Vermont beschrieben hat (X. Ann. Rep. U. S. Survey, p. 644, 645); Dorypyge unterscheidet sich durch die Körnelung der Oberfläche von Olenoides.*

F. Frech.

Kanalstrahlen.

1. Erste Beobachtung; verschiedene Anschauungen über das Wesen der Kanalstrahlen. 2. Nachweis, daß die Kanalstrahlen positiv geladene Atome enthalten; Elektrische und magnetische Ablenkung. 3. Erklärung der ungleichmäßigen Ablenkung. Umladungen. 4. Durchströmungsmethode; Trennung der Kanalstrahlen verschiedener Gase; Bildung negativer Ionen des Sauerstoffs. 5. Abhängigkeit der Anzahl der geladenen Atome vom Druck; Beweis, daß die Bewegungsenergie der Kanalstrahlen von der Entladungsspannung geliefert wird. 6. Theorie der Umladungen. 7. Ansichten J. J. Thomsons. 8. Beobachtung verschiedener Ionenarten durch J. J. Thomson. 9. Rücklaufende Kanalstrahlen. 10. Beobachtungen von Dechend und Hammer. 11. Beobachtungen von Königsberger. 12. Wärmewirkungen und chemische Wirkungen. 13. Sekundärstrahlen. 14. Lichtemsission der Kanalstrahlen; Dopplereffekt. 15. Verschieden große Dopplerverschiebungen. 16. Unterteilungen im Dopplerstreifen. 17. Grenzgeschwindigkeit des Leuchtens. 18. Die Frage ob verschiedene Spektrallinien verschieden geladenen Atomen entsprechen. 19. Positive Straheln an der Anode.

Die Untersuchungen über Kanalstrahlen sind jetzt zu einem gewissen Abschluß gelangt. Damit soll nicht gesagt sein, daß nicht noch auf diesem Gebiet der Physik sehr viel zu tun ist und daß noch viele Fragen ungeklärt sind. Aber es sind die wesentlichen Eigenschaften dieser Strahlen sowie die Methoden ihrer Untersuchung in den Hauptzügen bekannt, wenn auch viele ihrer Wirkungen, so z. B. die Lichtemission noch vollkommen dunkel sind. Von dieser weiß man nur, daß sie von den bewegten Ionen, die die Kanalstrahlen bilden, bei den Zusammenstößen mit ruhenden Gasmolekülen ausgesandt werden. Da indessen die Emission des Lichts zu den dunkelsten Vorgängen der Physik gehört, kann man sich nicht wundern, daß auch die Kanalstrahlen nichts Wesentliches und namentlich nichts Sicheres zur Lösung des Problems beigetragen haben. Jedenfalls besitzt man in den Kanalstrahlen Vorgänge von großer Einfachheit, deren Analyse im einzelnen wohl noch manches interessante Resultat liefern wird.

1. Erste Beobachtung, verschiedene Anschauungen über das Wesen der Kanalstrahlen. Die Kanalstrahlen wurden bereits im Jahre 1886 von Goldstein als eine besondere, die elektrische Entladung begleitende Leuchtwirkung entdeckt. Er beobachtete sie an durchlöcherten Kathoden, durch die sie sich in den von elektrischen Kräften freien Raum fortsetzen. Sie bilden ein Gegenstück zum Glimmlicht oder den Kathodenstrahlen und zeigten im Gegensatz zu diesen keine merkliche Ablenkbarkeit durch schwache Magnete.

Goldstein zeigte, daß die Kanalstrahlen auch in derselben Richtung wie die Kathodenstrahlen gehen können und unterschied verschiedene Arten von Strahlen. Auch hat er die von den Kanalstrahlen hervorgerufene Lichtemission studiert.

Goldstein selbst stand auf dem Boden der früher auch für die Kathodenstrahlen angenommenen Theorie, die in diesen Phänomenen gewisse Vorgänge im Aether erblickten. Diese Theorie ist niemals zu einer exakten analytischen Ausbildung gelangt und hat demnach auch keine Rechenschaft von den beobachteten Phänomen geben können. Es ist auch schwer zu sagen, wie sie in den Rahmen der Maxwellschen Gleichungen sich hätte einfügen lassen und es ist schwer mit den Andeutungen, die in dieser Beziehung von Hertz und Helmholtz gemacht sind, einen bestimmten Sinn zu verbinden.

Erst die Emissionstheorie hat auf sehr einfacher elektromagnetischer Grundlage und durchaus in Uebereinstimmung mit der Maxwellschen Theorie die bei den Kathoden und Kanalstrahlen beobachteten Phänomene auch quantitativ darstellen können.

2. Nachweis, daß die Kanalstrahlen positiv geladene Atome enthalten; Elektrische und magnetische Ablenkung. W. Wien hat im Anschluß an Beobachtungen, aus denen sich definitiv schließen ließ, daß die Kathodenstrahlen aus Teilchen negativer Elektrizität bestehen, nach den zu diesen gehörigen positiven Teilchen gesucht und gefunden, daß wir diese in den Kanalstrahlen vor uns haben.

Es gelang verhältnismäßig leicht, zu zeigen, daß die Kanalstrahlen positive Elektrizität mit sich führen, wenn man sie auf eine Metallplatte fallen läßt, die durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet ist. Auch der Nachweis der elektrischen Ablenkung machte keine Schwierigkeiten, da man auch hier, ebenso wie bei den Kathodenstrahlen, nur

dafür Sorge zu tragen hat, daß die Ladung des Kondensators, durch den die Strahlen gehen, nicht durch die große Leitfähigkeit, die von den Kanalstrahlen in den Gasresten erzeugt wird, zu stark vermindert wird.

Schwieriger war der Nachweis der magnetischen Ablenkbarkeit, da die Kanalstrahlen gewöhnlichen Magneten gegenüber, die bei Kathodenstrahlen schon eine starke Ablenkung hervorrufen, unverändert bleiben. Die Anwendung starker Magnete stößt auf die Schwierigkeit, daß durch diese auch auf die Entladung selbst eine starke Wirkung ausgeübt wird, so daß hierdurch auch die Kanalstrahlen sekundär verändert werden. Es gelang indessen, durch starke Eisenplatten die Entladung selbst vor den magnetischen Kräften so zu schützen, daß die Ablenkung der Kanalstrahlen nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtungen ließen keinen Zweifel bestehen, daß die Kanalstrahlen Teilchen enthalten, die positiv geladen sind.

Schon bei diesen ersten Beobachtungen zeigten sich im Verhalten der Kanalstrahlen wesentliche Unterschiede gegenüber den Kathodenstrahlen. Während diese nämlich bei konstanter Entladungsspannung sämtlich durch elektrische oder durch magnetische Kräfte gleichmäßig stark abgelenkt werden, ist die Ablenkung bei den Kanalstrahlen eine verschiedene, so daß ein Kanalstrahlenbündel fächerförmig auseinandergezogen wird. Dieses Verhalten erschwert sehr die Analyse der Kanalstrahlen und die Bestimmung der Geschwindigkeit und der spezifischen Ladung, die durch die Messung der magnetischen und elektrischen Ablenkung möglich ist. Für die Beobachtung der Kanalstrahlen benutzte Wien die von ihnen auf dem Glase erregte Fluoreszenz.

Die außerordentlich große Verschiedenheit in der Ablenkbarkeit ließ sich nicht aus einer Verschiedenheit der Geschwindigkeit der Strahlen erklären. Denn bei der elektrischen Ablenkung müssen alle Strahlen auch verschiedener spezifischer Ladung um gleich viel abgelenkt werden, wenn sie von der gleichen Entladungsspannung beschleunigt werden. Strahlen, die von einer geringeren Spannung beschleunigt werden, müssen stärker abgelenkt werden. Da aber ein großer Teil der Strahlen weniger stark abgelenkt wird, so nahm Wien zunächst eine Verkleinerung der spezifischen Ladung auf dem Wege der Strahlen an. Dies konnte so geschehen, daß sich größere Molekülkomplexe ausbildeten, bei denen die Masse vergrößert war, während die Ladung dieselbe blieb.

Für diejenigen Strahlen, bei denen die Ablenkung am größten war und der Größe der Entladungsspannung entsprach, ergab die Kombination der elektrischen und magnetischen Ablenkung für Wasserstoff den Wert der spezifischen Ladung, wie er zu einem einfach geladenen Wasserstoffatom gehört. Auch die entsprechenden Werte für Sauerstoff ließen sich, wenn auch mit Schwierigkeiten, beobachten.

Die Schwierigkeiten lagen zunächst besonders darin, daß die Strahlen, die sich durch die Größe ihrer spezifischen Ladung als Wasserstoff zu erkennen gaben, auch bei Sauerstoffüllung der Entladungsröhre auftraten und nur durch sehr sorgfältige Trocknung verringert werden konnten. Wien schloß deshalb, daß die übrigbleibenden Wasserstoffstrahlen aus den Feuchtigkeitsresten und aus dem Metalle der Kathode stammen.

Durch diese Beobachtungen war der Nachweis geliefert, daß die Kanalstrahlen aus geladenen Atomen oder Molekülen bestehen, die durch die elektrischen Kräfte der Entladung eine sehr große Geschwindigkeit erhalten.

Es hatte sich ferner gezeigt, daß neben den positiv geladenen Kanalstrahlen auch negative, wenn auch in geringerer Anzahl beim Wasserstoff auftreten.

Bei diesen Beobachtungen hatte Wien nicht gewagt, einen anderen Indikator als die Fluoreszenz auf dem Glase zu benutzen, weil bei Benutzung von stark fluoreszierenden Stoffen oder der photographischen Platte eine Verunreinigung des Gasinhalts der Röhre zu befürchten war, zumal sich ja gezeigt hatte, daß die Verunreinigung durch Wasserstoff sich nicht ganz beseitigen ließ.

3. Erklärung der ungleichmäßigen Ablenkung; Umladungen. Von diesen Beobachtungen hat sich alles bestätigt bis auf die Erklärung der ungleichmäßigen Ablenkung durch die Bildung verschieden großer Molekülkomplexe. Von den Herren Stark und Mie war auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die positiven Atome an verschiedenen Stellen ihrer Bahn sich zu einem ungeladenen neutralisieren und dann der Einwirkung der äußeren Kräfte entzogen werden könnten. Diese Annahme stimmte mit den Beobachtungen nicht überein, aber Wien konnte später nachweisen, daß die verschieden starke Ablenkbarkeit darauf beruht, daß die fliegenden Atome sich auf ihrem Wege laden und wieder entladen, so daß sich ein gewisser Gleichgewichtszustand herstellt, bei dem eine bestimmte Menge von Atomen geladen, der Rest aber ungeladen ist. Diese Umladungen erfolgen bei den verschiedenen Atomen nach verschieden großen Wegstrecken, so daß die Wege, die Atome im magnetischen oder elektrischen Felde im geladenen Zustand durchlaufen, verschieden sind.

Dieser Nachweis ließ sich dadurch führen,

daß die Strahlen zwei Magnetfelder hintereinander durchliefen. Wenn das erste Feld auf die Strahlen eingewirkt hatte, so zeigte sich, daß die Einwirkung des zweiten Feldes wieder Strahlen ebenso stark ablenkte, so daß sich geladene Atome neu gebildet haben mußten, die im ersten Feld ungeladen gewesen waren. Auch quantitative Messungen ergaben, daß das Bündel im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wieder erlangt hatte, nachdem es durch das erste Magnetfeld beeinflußt war.

Durch diese Auffindung der Umladungsvorgänge ist die Möglichkeit gegeben, die Analyse der Kanalstrahlen in exakterer Weise als bisher auszuführen.

Für eine genaue Bestimmung von spezifischer Ladung und Geschwindigkeit ist es erforderlich, die Umladungsvorgänge möglichst zu vermeiden und auf diese Weise gleichmäßige Ablenkung der Kanalstrahlen zu erhalten. Man muß, um dies zu erreichen, die magnetischen und elektrischen Felder möglichst wenig ausgedehnt wählen, damit die Kanalstrahlen im Felde mit möglichst wenig Molekülen des ruhenden Gases zusammentreffen und ferner muß die Verdünnung in dem Raum, wo sich die ablenkenden Felder befinden, möglichst hoch getrieben werden.

4. Durchströmungsmethode; Trennung der Kanalstrahlen verschiedener Gase; Bildung negativer Ionen des Sauerstoffs. Mit Hilfe der Gaedepumpe gelang es Wien, die Kanalstrahlen in einen Raum treten zu lassen, in welchem der Gasdruck sehr viel niedriger war als in der Entladungsröhre. Es wurden zu diesem Zweck Entladungsröhre und Beobachtungsraum durch eine oder zwei enge Kapillarröhren verbunden und am Ende dieser Röhren das durchströmende Gas durch eine Gaedepumpe abgesaugt. Je nach der Weite der Kapillare konnte der Druck in dem Beobachtungsraum beliebig niedrig gehalten werden. Auf diese Weise gelang es auch, im Beobachtungsraum ein anderes Gas zu verwenden wie in der Entladungsröhre.

Mit einer solchen Anordnung, bei der die Kanalstrahlen durch die auf einer Thermosäule erzeugten Wärme gemessen wurden, beobachtete Wien, daß man die Kanalstrahlen von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Jod voneinander trennen kann und daß sich in der Tat für jedes die spezifische Ladung dem Atomgewichte entsprechend ergibt. Bei Wasserstoff und Stickstoff treten negativ geladene Kanalstrahlen neben den positiven auf, aber in wesentlich geringerer Menge. Bei Sauerstoff zeigte sich unter Umständen ein Ueberschuß negativer Atome. Wien konnte nachweisen, daß dies von dem Gase abhängt, durch das die Kanalstrahlen gehen. Wenn Sauerstoffatome durch Hg-Dampf oder durch Wasserstoff gehen, so überwiegen die negativen Atome, bei Sauerstoff und Stickstoff die positiven.

5. Abhängigkeit der Anzahl der geladenen Atome von Druck; Beweis, daß die Bewegungsenergie der Kanalstrahlen von der Entladungsspannung geliefert wird. Weiter ließ sich zeigen, daß die Anzahl der positiv geladenen Atome mit zunehmendem Druck des Gases, durch das sie gehen, zunimmt.

Wenn man die Energiekurve der magnetisch abgelenkten Kanalstrahlen mit der Thermosäule aufnimmt, so zeigt sich, daß die Ablenkung des Maximums der Energie proportional der Quadratwurzel aus der spezifischen Ladung und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Spannung zunimmt, wie es die Theorie verlangt. Es geht hieraus hervor, daß die Kanalstrahlen verschiedener Gase bei gleicher Entladungsröhre immer in gleicher Weise von der Entladungsspannung beschleunigt werden.

6. Theorie der Umladungen. Wien hat dann versucht, die Grundlagen einer Theorie der Umladungen zu geben. Er ging hierbei von der Voraussetzung aus, daß die Umladungen durch Zusammenstöße mit den ruhenden Gasmolekülen hervorgerufen werden. Man kann dann den Begriff der freien Weglänge einführen und versteht darunter die Strecke, die die positiven, beziehentlich ungeladenen Atome im Mittel bis zur nächsten Umladung zurücklegen. Im Gleichgewichtszustande muß hiernach die Zahl der ungeladenen zu der der geladenen wie die freien Weglängen verhalten.

Man erhält dann zwei einfache simultane Differentialgleichungen, deren Integrale den Anfangsbedingungen angepaßt werden müssen. Wien hat dann Beobachtungen angestellt, um die freien Weglängen zu bestimmen. Die Kanalstrahlen gingen durch zehn Kondensatoren hintereinander, deren Platten immer Abstand hatten und fielen auf eine lineare Thermosäule. Schon eine geringe Spannung an diesen Kondensatoren genügte, um alle geladenen Atome von der Thermosäule abzulenken, soweit sie sich zwischen den Platten eines Kondensators befanden. Gingen sie nun weiter, so bildeten sich wieder neue geladene Atome aus, die wieder durch einen der Kondensatoren ausgeschieden werden konnten. Aus der Entfernung der beiden Kondensatoren und aus der Schwächung des Strahlenbündels in den beiden Kondensatoren kann man beide freien Weglängen berechnen.

Sie ergab sich für die positiv geladenen Atome von der Größenordnung der freien Weglänge der kinetischen Gastheorie, wie er dem niedrigen Druck entspricht. Aber

die freien Weglängen waren nicht dem Druck umgekehrt proportional, wie es die Gastheorie verlangt. Es folgt dies schon daraus, daß das Verhältnis der geladenen zu den ungeladenen Atomen mit zunehmendem Druck größer wird. Es wird also das Verhältnis der freien Weglänge der geladenen Atome zu der der ungeladenen mit zunehmendem Druck kleiner. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Moleküle des ruhenden Gases auch bei diesen hohen Verdünnungen voneinander nicht unabhängig sind.

Die Umladungen hängen wesentlich von der Natur des Gases ab, durch das die Kanalstrahlen gehen. So ist für gleiche Absorption der Kanalstrahlen die Umladung der Wasserstoffkanalstrahlen sehr viel größer in Wasserstoff als in Quecksilberdampf.

7. Ansichten J. J. Thomsons. In den letzten Jahren sind noch eine Reihe anderer Forscher bei der Untersuchung der Kanalstrahlen tätig gewesen. Insbesondere hat Sir J. J. Thomson eine große Anzahl von Abhandlungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die Ergebnisse seiner Beobachtungen weichen in sehr vielen Punkten von denen anderer Beobachter ab, und er selbst hat seine Ansichten über die Vorgänge bei den Kanalstrahlen häufig geändert, ohne dies besonders zu erwähnen oder zu motivieren. Durch diesen Umstand ist es nicht leicht gemacht, einen Ueberblick über seine Arbeiten zu geben. In seinen ersten Arbeiten fand J. J. Thomson Wiens Beobachtung bestätigt, daß man immer die dem Wasserstoff angehörenden Kanalstrahlen auch in anderen Gasen findet. Er gab diesem Ergebnis aber eine ganz andere Deutung. Während Wien diesem Umstand auf Verunreinigungen der Gase schob, glaubte Thomson auf eine Umwandlung der Elemente, wobei Wasserstoff entstehen sollte, schließen zu müssen.

Er fand anfänglich die zu den anderen Elementen gehörenden Kanalstrahlen nicht und meinte daher, daß es nur Wasserstoffkanalstrahlen als eine Art Zerfallsprodukt gebe. Später hat er jedoch auch die anderen Kanalstrahlen gefunden und in seinen neuesten Arbeiten ist gerade die Menge der verschiedenen von ihm beobachteten Kanalstrahlen besonders groß und er hat besonders wichtige neue Beobachtungen gemacht, so die Kanalstrahlen von Wasserstoffmolekülen, H_2 und H_3, von mehrfach geladenen Quecksilber usw. Weiter meinte Sir J. J. Thomson, daß die negativen Atome erst in den ablenkenden Feldern entstünden im Gegensatz zu den positiven. Auch diese Beobachtung steht im Widerspruch mit allen anderen Beobachtern und scheint jetzt auch von ihm aufgegeben zu sein. Dann hatte er noch die Beobachtung gemacht, daß die Kanalstrahlen über eine gewisse Spannung hinaus nicht mehr beschleunigt würden und daß auch bei geringen Spannungen Geschwindigkeiten entstünden, die größer sind, als diese Spannung sie hervorbringen kann. Er schloß hieraus, daß die Kanalstrahlen ihre Geschwindigkeit nicht durch die Entladungsspannung, sondern durch eine Art von radioaktivem Prozeß eine konstante Geschwindigkeit erhalten. Auch diese Beobachtungen fanden keine Bestätigung und die Schlußfolgerung ist von Thomson selbst aufgegeben.

8. Beobachtung verschiedener Ionenarten durch J. J. Thomson. In seinen neuesten Untersuchungen hat Sir J. J. Thomson hauptsächlich das Ziel verfolgt, die in den Kanalstrahlen vorkommenden Ionenarten festzustellen.

Er schließt auf die Existenz der folgenden positiven $H+$, H_2+, H_3+, H_3++, $He++$ (H_2+?), He_3+, $C+$, C_3+, C_6+, $C++$, $N+$, N_2+, N_3+, $N++$, $N+++$(?), $O+$, O_3+, O_6+, $Hg+$, $Hg++$?, $Cl+$, $CN+$, CO_2+, $CO+$, C_6H_6+, $CS+$(?), $Arg+$, $Arg++$, $Arg+++$, und folgenden negativen $H-$, H_3--, $O-$, $C-$. Für Hg findet er schließlich achtfach geladene Atome, die allein neben einfach geladenen in der Entladungsröhre entstehen sollen, was aber den Beobachtungen mit dem Dopplereffekt widerspricht. So wichtig zweifellos diese Untersuchungen sind, so darf man doch nicht vergessen, daß die Genauigkeit der Bestimmungen der spezifischen Ladung keine allzugroße ist. Auf diese Weise wird die Identifizierung bestimmter Ionenarten sehr unsicher und bei den hohen Molekulargewichten, wo man eine bestimmte Zahl durch die verschiedensten Summanden erhalten kann, vielfach direkt illusorisch. Aber auch bei niedrigen Molekulargewichten ist die Feststellung zweifelhaft, wie man z. B. $He++$ und H_2+ nicht unterscheiden kann.

9. Rücklaufende Kanalstrahlen. Wichtig ist die Beobachtung Sir J. J. Thomsons, daß die von der Kathode ausgehenden Kanalstrahlen sich genau so verhalten wie die gewöhnlichen.

Man muß sich diese Strahlen offenbar so erklären, daß sie im Kathodenfall als negative Atome existierten und deshalb in der entgegengesetzten Richtung wie die gewöhnlichen Kanalstrahlen beschleunigt werden.

10. Beobachtungen von Dechend und Hammer. Sehr sorgfältige Beobachtungen sind von Dechend und Hammer über Kanalstrahlen angestellt. Sie benutzen im Prinzip die von Wien angegebene Versuchsanordnung, gehen aber mit der Verdünnung im Beobachtungsraum noch weiter, so daß die Umladungen ganz in Fortfall kommen. Sie erreichen auf diese Weise sehr scharfe Ablenkungen und

wenden als Indikator fluoreszierende Substanzen (Zinksulfit) an. Ihre Bestimmungen der spezifischen Ladung sind daher sehr genau. Sie konnten folgende Moleküle in den Kanalstrahlen nachweisen. H+, H_2+, C++, C+, H—, O—, O+, C_2+, Hg+, Cl+, C_6+, Cl_n+, C—, N—, C_2—, Cl—, C_3—.

11. Beobachtungen von Königsberger. Sehr umfangreiche Beobachtungen von Kanalstrahlen sind von F. Koenigsberger und seinen Mitarbeitern angestellt. Sie benutzen ebenfalls Wiens Beobachtungsmethode, bei der Beobachtungs- und Entladungsraum durch eine enge Kapillare getrennt sind. Sie finden ebenso wie Dechend und Hammer, daß bei sehr hohen Verdünnungen die Umladungen abnehmen. Ferner ist es ihnen gelungen durch starke Erhitzung der Kathode und sorgfältige Trocknung bei Verwendung einer Eisenkathode die Wasserstoffreste bei den Kanalstrahlen ganz zu beseitigen. Später benutzen sie die photographische Methode, die sie noch vor J. J. Thomson ausgebildet haben.

Als photographisches Papier verwenden sie Chlor-Bromsilberpapier Velox. Sie finden, daß die Schwärzung proportional der Anzahl der Teilchen und unabhängig vom Ladungszustande ist.

Ein wichtiges Ergebnis ist, daß die Kanalstrahlen keine nennenswerte Aenderung der Geschwindigkeit bei ihrem Durchgang durch das Gas erfahren. Die von ihnen ausgeführte Analyse der Kanalstrahlen durch elektrische und magnetische Ablenkung ergab folgende Ionenarten

H+, H_3+, O+, O—, C+(?), O_2+, Hg+, N+

Auffallend ist, daß die verschiedenen Beobachter manche Ionenarten offenbar in sehr verschiedener Menge erhalten haben. So findet Wien immer neben H+ auch H—, dagegen hat er H_3+ nicht beobachtet, während Königsberger und Kilchling gerade H_3+ und nicht H— beobachtet haben. Die Ursachen für das Auftreten der einzelnen Ionenarten sind noch nicht aufgeklärt.

Königsberger und Kutschewski geben an, daß bei sehr sorgfältiger Trocknung die negativen Ionen und im Sauerstoff, Stickstoff, Helium, das Wasserstoffmolekül verschwinden.

Das Heliumatom verhält sich wie die der anderen Gase und zeigt ebenfalls die charakteristischen Umladungen ohne beobachtbare Geschwindigkeitsänderung im Gegensatz zu den α-Strahlen.

Königsberger und Kutschewski haben auch quantitative Messungen der freien Weglänge bei den Umladungen der Kanalstrahlen ausgeführt. Ihre Ergebnisse weichen von denen Wiens nicht unerheblich ab. Während die freien Weglängen der ungeladenen Atome mit den von Wien gefundenen wenigstens näherungsweise übereinstimmt, finden sie für die Weglängen der geladenen nahe den gleichen Wert, während Wien diese wesentlich kleiner gefunden hat. Es hängt dies eng mit der Bestimmung der Anzahl der geladenen Atome im Vergleich zu den ungeladenen zusammen. Nach Wiens Theorie muß dieses Verhältnis gleich dem der freien Weglängen sein. Nach Wiens Beobachtungen hängt dies Verhältnis wesentlich vom Druck ab, indem bei größeren Drucken verhältnismäßig mehr positiv geladene Atome vorhanden sind.

12. Wärmewirkungen und chemische Wirkungen. Die Kanalstrahlen üben auf die Körper, auf die sie auftreffen, verschiedene Wirkungen aus. Zunächst werden sie größtenteils absorbiert und ihre kinetische Energie wird in Wärme verwandelt. Bei geringen Geschwindigkeiten ist eine merkliche Reflexion vorhanden, während bei großen Geschwindigkeiten praktisch alle Energie der Kanalstrahlen in Wärme verwandelt wird.

Da die Kanalstrahlen auch chemische Energie auslösen, könnte man daran denken, daß die Wärmewirkung nicht nur von ihrer kinetischen Energie stammt. Eine einfache Rechnung zeigt indessen, daß die kinetische Energie eines in den Kanalstrahlen fliegenden Atoms weit größer ist als die Wärmetönung, die es bei irgendeiner chemischen Reaktion hervorrufen konnte. So kann die Wärmewirkung, die sich auch als unabhängig von der chemischen Natur des getroffenen Körpers erwiesen hat, als Maß für die kinetische Energie der auffallenden Kanalstrahlen wenigstens für größere Geschwindigkeiten angesehen werden. Was die chemische Wirkung anlangt, so ist diese noch wenig aufgeklärt. v. Dechend und Hammer haben beobachtet, daß eine Silberschicht, die von verschiedenen Ionenarten getroffen verschiedenartige Veränderungen erfährt. Stark hat gefunden, daß bei längerem Auftreffen von Kanalstrahlen bei manchen Körpern die Veränderungen erheblich in die Tiefe dringen.

13. Sekundärstrahlen. Eine andere Wirkung der Kanalstrahlen beim Auftreffen auf feste Körper ist die von Füchtbauer und Austin gefundene Auslösung sekundärer Elektronen geringer Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit dieser Sekundärstrahlen stimmt mit der Geschwindigkeit der von Kathodenstrahlen ausgelösten sekundären Elektronen überein, so daß es sich hier offenbar um analoge Vorgänge handelt. Diese Geschwindigkeit ist von der Größe, wie sie Elektronen erreichen würden, die von einer Spannung von 20 Volt beschleunigt werden.

14. Lichtemission der Kanalstrahlen; Dopplereffekt. Eine wichtige Eigenschaft der Kanalstrahlen ist noch die, daß sie während ihrer Bewegung Licht emittieren. Der Nachweis ist Stark durch die wichtige Beobachtung gelungen, daß die Serienlinien mancher Stoffe in den Kanalstrahlen eine zweite Linie zeigen, wenn man sie in der Bewegungsrichtung anvisiert. Diese Linie ist nach den kürzeren Wellenlängen verschoben, wenn man in dieser Richtung, nach den längeren, wenn man in der entgegengesetzten Richtung anvisiert. Sie erklärt sich aus der Veränderung der Schwingungszahl nach dem Dopplerschen Prinzip und die hieraus berechnete Geschwindigkeit stimmt mit der aus Ablenkungsversuchen gemessenen nahe überein. Die verschobene Linie ist in den meisten Fällen viel breiter als die nicht verschobene, woraus zu schließen ist, daß Kanalstrahlteilchen von verschiedener Geschwindigkeit vorhanden sind, was ebenfalls mit den Ergebnissen der Ablenkungsversuche übereinstimmt.

Die Dopplerlinie (wegen ihrer Breite besser Dopplerstreifen genannt) ist bisher bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohle, Helium, Argon und einer Anzahl von Metallen beobachtet. Stark war der Meinung, daß immer die Serienlinien die verschobene Linie zeigen, während dies bei Bandenlinien nicht der Fall ist. Bei den letzteren sind allerdings bisher nicht mit Sicherheit Dopplerstreifen beobachtet (eine solche Beobachtung von Fulcher an Sauerstoffbanden hat sich nicht bestätigen lassen), aber andere Linien, wie die Funkenlinien des Sauerstoffs, zeigen die Dopplerstreifen sehr intensiv.

15. Verschieden große Dopplerverschiebungen. Wenn die Serien bei Sauerstoff überhaupt die Dopplerverschiebung zeigen (Stark behauptet ihn an einer Linie beobachtet zu haben, während Paschen und Wilsar vergeblich danach gesucht haben), so kann die Intensität nur außerordentlich schwach sein und die auffällige Tatsache bleibt bestehen, daß die Funkenlinien weit stärker von den bewegten Kanalstrahlen ausgesandt werden. Auffallend ist weiter hierbei, daß die Dopplerverschiebung der Funkenlinien eine weit größere Geschwindigkeit ergibt als ein einfach geladenes Sauerstoffatom durch den Kathodenfall erhalten kann. Man muß also mindestens dreifach geladene Sauerstoffatome für die großen Dopplerverschiebungen annehmen. Nun ist mehrfach geladener Sauerstoff von J. J. Thomson beobachtet, aber es bleibt merkwürdig, weshalb der einfach geladene Sauerstoff nicht oder sehr schwach leuchtet.

Auch bei Quecksilber sind von Stark Dopplerverschiebungen beobachtet, die mehrfach geladenen Atomen zuzuordnen wären.

16. Unterteilungen im Dopplerstreifen. Liegen schon in diesen einfachen Tatsachen erhebliche Verwicklungen, so hat das weitere Studium der Leuchtwirkungen der Kanalstrahlen die ungelösten Fragen noch vermehrt. Paschen hatte gefunden, daß der Dopplerstreifen des Wasserstoffs ein mehrfacher ist, so daß man nicht selten zwei und sogar drei Unterteilungen beobachten kann. Bei niedrigen Spannungen ist ein Streifen vorhanden, der diese Geschwindigkeit des einfach geladenen Atoms ergibt, dann kommt bei höheren Spannungen ein zweiter weniger stark verschobener Streifen hinzu und bei noch höheren Spannungen bleibt dieser dann allein übrig.

Stark hat diese Beobachtungen durch die Planckschen Energieelemente erklären wollen, indem die Energie stufenweise nach einem und mehreren Quanten emittiert werden sollte. Indessen gibt diese Erklärung von den komplizierten Verhältnissen dieser unterteilten Streifen keine Rechenschaft und es scheint viel wahrscheinlicher, daß man es einfach mit der Emission von H, H_2 und H_3 Kanalstrahlen zu tun hat, wie Gehrcke und Reichenheim zuerst angenommen haben.

17. Grenzgeschwindigkeit des Leuchtens. Sehr auffallend ist ferner die Tatsache, daß der Dopplerstreifen mit zunehmender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen bei Wasserstoff sich nicht weiter verschiebt, sondern einer Grenze zustrebt, die ungefähr einer Spannung von 12000 Volt entspricht. Ein analoges Verhalten findet Wilsar für Sauerstoff und Stickstoff, nur daß die Grenzspannung bei diesen höher liegt. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Erregung der Lichtemission oberhalb einer bestimmten Geschwindigkeit aufhört.

Vegard findet denn auch, daß die Lichtemission der Kanalstrahlen, die zuerst mit zunehmender Geschwindigkeit zunimmt, später abnimmt, um auf Null zu sinken. Dagegen werden die ruhenden Moleküle auch von den Kanalstrahlen großer Geschwindigkeit zum Leuchten angeregt. Daher kommt es, daß bei großer Geschwindigkeit der Kanalstrahlen der Dopplerstreifen schwach ist im Vergleich zur nicht verschobenen Linie, während bei kleineren Geschwindigkeiten der Dopplerstreifen große Intensität besitzt. Dabei zeigt sich das Verhältnis der Intensitäten der Serienlinien vom Druck unabhängig.

18. Die Frage, ob verschiedene Spektrallinien verschieden geladenen Atomen entsprechen. Wie schon erwähnt, sind die Spektrallinien desselben Stoffs in den Kanalstrahlen nicht gleich verschoben, sondern zei-

gen erhebliche Verschiedenheiten. So zeigen die Funkenlinien des Sauerstoffs eine größere Verschiebung, als der Geschwindigkeit entspricht, die ein einfach geladenes Atom unter dem Kathodenfall erreichen würde. Die einfachste Erklärung ist die, daß die Atome im Kathodenfall ein- und mehrfache Ladungen besitzen können, so daß die letzteren eine größere Geschwindigkeit erreichen. Da die doppelte Ladung eines Atoms bewirkt, daß die lebendige Kraft durch die Beschleunigung durch die elektrischen Kräfte verdoppelt wird, so wird die Geschwindigkeit und damit die Dopplerverschiebung im Verhältnis der Quadratwurzel aus der Ladungszahl wachsen. Stark hat beim Aluminium und beim Argon Verschiebungen gefunden, die einfach, zweifach und dreifach geladenen Atomen entsprechen.

Für das Quecksilber folgert Stark, daß die Dupletlinien von einfach geladenen, die Tripletlinien von doppelt geladenen Atomen emittiert werden. Zwei Linien sollen von dreifach, vier von vierfach geladenen Atomen herrühren. Eine Linie schreibt Stark den ungeladenen Atomen zu.

Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die Untersuchungen am Dopplereffekt nur die Geschwindigkeit messen, aber nichts über den augenblicklichen Ladungszustand aussagen; die meisten in Betracht kommenden Linien zeigen eine Breite des Dopplerstreifens, die sämtliche den verschiedenen Ladungen entsprechenden Geschwindigkeitsbereiche enthält, so daß eine eindeutige Zuordnung einer Linie zu einem bestimmten Ladungszustand recht schwierig ist.

19. Positive Strahlen an der Anode. Von Gehrcke und Reichenheim sind Beobachtungen angestellt an Strahlen, die man in einer Entladungsröhre erhält, wenn man die Anode mit einem Metallsalz imprägniert. Sie nennen diese von der Anode ausgehenden Strahlen Anodenstrahlen. Es hat sich indessen gezeigt, daß diese Strahlen mit den Kanalstrahlen identisch sind, und daß der Unterschied nur in der Erzeugungsart liegt. Bei diesen von Gehrcke und Reichenheim benutzten Röhren liegt ein verhältnismäßig großes Spannungsgefälle an der Anode, so daß hier ähnliche Beschleunigungen der Metallatome auftreten wie sonst an der Kathode, wo die Kanalstrahlen entstehen. Diese von Gehrcke und Reichenheim beobachteten Strahlen zeigen alle Eigenschaften der Kanalstrahlen. Reichenheim findet allerdings, daß die von ihm beobachteten Strahlen im Gegensatz zu den Kanalstrahlen vollständig magnetisch abgelenkt werden. Dies erklärt sich jedoch aus einer verhältnismäßig kurzen freien Weglänge der Atome, die infolgedessen bereits auf einer kurzen Strecke viele Umladungen erfahren. In diesem Falle sind fast alle Atome in dem magnetischen Felde wenigstens einmal im geladenen Zustand und daher der magnetischen Ablenkung unterworfen. Man kann auch ein Bündel von Wasserstoffkanalstrahlen fast vollständig ablenken, wenn man es dem Einfluß eines sehr langen magnetischen Feldes unterwirft.

Gehrcke und Reichenheim haben an diesen Strahlen festgestellt, daß aus der magnetischen Ablenkung folgt, daß die Massen der Atome der Leichtmetalle zu der des Wasserstoffs sich tatsächlich wie die Atomgewichte verhalten.

Die Spektren zeigen die Dopplerverschiebung. Die Intensität der verschiedenen Linien ist auf der Bahn des Strahls verschieden. Da bei der benutzten Erzeugungsart der Strahlen die Gasmischung nicht überall gleich ist, weil in der Nähe der Anode sich viele Dämpfe befinden, so erklären sich die Verschiedenheiten der Intensität aus den verschiedenen Anregungen zum Leuchten, welche die Atome durch Zusammenstöße mit verschiedenen ruhenden Molekülen erfahren. Vgl. auch den Artikel „Anodenstrahlen“.

Literatur. ***Goldstein,*** *Berl. Ber.* 39, *S. 691, 1886 und Wied. Ann.* 64, *S. 38, 1898.* — ***W. Wien,*** *Verh. d. d. Phys. Ges. 17, S. 10, 1898; Wied. Ann.* 65, *S. 440, 1898.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* 5, *S. 421, 1901.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* 8, *S. 244, 1902.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* 9, *S. 660, 1902.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* 13, *S. 669, 1904.* — ***J. J. Thomson,*** *Philosoph. Mag. (6),* 13, *S. 561, 1907.* — ***W. Wien,*** *Phil. Mag. (6)* 14, *S. 212, 1907.* — ***J. J. Thomson,*** *Phil. Mag. (6)* 14, *S. 295, 1907.* — ***Derselbe,*** *Phil. Mag. (6)* 14, *S. 359, 1907.* — ***W. Wien,*** *Münch. Ber.* 38, *S. 55, 1908; Ann. d. Phys.* 27, *S. 1025, 1908.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* 30, *S. 349, 1909.* — ***v. Dechend und Hammer,*** *Heidelb. Ber.* 21, *S. 95, 1910.* — ***Dieselben,*** *Zeitschr. f. Elektrochemie, S. 235, 1911.* — ***J. J. Thomson,*** *Phil. Mag.* 16, *S. 657, 1908.* — ***Ch. Füchtbauer,*** *Phys. Z.,* 7, *S. 748, 1906.* — ***J. J. Thomson,*** *Phil. Mag.* 18, *S. 821, 1909.* — ***Derselbe,*** *Phil. Mag.* 19, *S. 424, 1910.* — ***W. Wien,*** *Ann. d. Phys.* 33, *S. 871, 1910.* — ***Gehrcke und Reichenheim,*** *Verh. d. phys. Ges.* 12, *S. 414, 1910.* — ***Koenigsberger und Kutschewski,*** *Heidelb. Ber. Abh. 4 u 13, 1910. Phys. Z.* 11, *S. 379, 1910;* 11, *S. 848, 1910.* — ***J. J. Thomson,*** *Phil. Mag.* 20, *S. 752, 1910.* — ***Derselbe,*** *Phil. Mag. S. 725, 1911.* — ***W. Wien,*** *Berl. Ber., 27. Juli 1911; Ann. d. Phys.* 39, *S. 519, 1912.* — ***Königsberger und Kilchling,*** *V. d. D. p. G.* 12, *S. 1011, 1910.* — ***Koenigsberger und Kutschewski,*** *Ann. d. Phys.* 37, *S. 161, 1912.* — ***J. Stark,*** *P. Z.* 6, *S. 892, 1905.* — ***W. Hermann und S. Kinoshita,*** *P. Z.* 7, *S. 564, 1906.* — ***W. Hermann und J. Stark,*** *P. Z.* 7, *S. 92, 1906.* — ***J. Stark,*** *Ann. d. Phys.* 21, *S. 401, 1906.* — ***J. Stark und K. Siegl,*** *Ann. d. Phys.* 21, *S. 457, 1906.* — ***F. Paschen,*** *Ann. d. Phys.* 23, *S. 247, 1907.* — ***Derselbe,***

Ann. d. Phys. **23**, *S. 261, 1907.* — ***J. Stark,*** *Ann. d. Phys.* **26**. *S. 806, 1908.* — ***J. Stark und W. Steubing,*** *Ann. d. Phys.* **26**, *S. 918, 1908.* — ***Dieselben,*** *Ann. d. Phys.* **28**, *S. 974, 1909.* — ***J. Stark und G. Wendt,*** *Ann. d. Phys.* **38**, *S. 669 und 921, 1912.* — ***L. Vegard,*** *Ann. d. Phys. 39, S. 111, 1912.* — ***H. Wilsar,*** *Ann. d. Phys. 39, S. 1251, 1912.* — ***J. Stark,*** *P. Z. S, 102, 1913.* — ***Derselbe,*** *Ann. d. Phys.* **42**, *S. 163, 1913.* — ***J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum,*** *Ann. d. Phys.* **40**, *S. 499, 1913.* — ***J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer,*** *Ann. d. Phys.* **42**, *S. 242, 1913.* — ***E. Gehrcke und O. Reichenheim,*** *V. d. d. P. G.* **8**, *S. 559, 1906.* — ***Dieselben,*** *Ann. d. Phys.* **25**, *S. 861, 1908.* — ***O. Reichenheim,*** *Ann. d. Phys.* **33**, *S. 747, 1910.*

W. Wien.

Kantengerölle. Kantengeschiebe.

Gerölle und Geschiebe, die mehr oder minder von ebenen Flächen begrenzt werden. Diese Flächen sind entweder durch Windschliff (vgl. den Artikel „Atmosphäre. Geologische Bedeutung") oder durch Gletscherbewegung (vgl. den Artikel „Eis") hervorgebracht.

Kapazität.

1. Definition und Einheit der Kapazität. 2. Kapazität und Vektoren des elektrischen Feldes. 3. Elektrische Energie. 4. Teilkapazitäten beliebig vieler Leiter. 5. Rückstandsbildung. 6. Parallel- und Reihenschaltung von Kondensatoren. 7. Verhalten der Kapazitäten gegenüber Wechselströmen. 8. Resonanz. 9. Dielektrische Verluste. 10. Verteilte Kapazitäten. 11. Berechnung von Kondensatoren. 12. Konstruktion von Kondensatoren. 13. Messungen mit dem ballistischen Galvanometer. 14. Die Maxwell-Thomsonsche Methode. 15. Kapazitätsmessungen unter Verwendung von Wechselströmen. 16. Messung verteilter Kapazitäten. 17. Messung von Teilkapazitäten.

1. Definition und Einheit der Kapazität. Werden zwei einander parallele, ebene Metallplatten auf verschiedene Potentiale gebracht, so sammeln sich auf den einander zugewandten Flächen gleiche Elektrizitätsmengen q an, und zwar auf der Platte von höherem Potential positive, auf derjenigen von niederem Potential negative. Ist $\varDelta v$ die Potentialdifferenz zwischen den Platten, so lehrt die Erfahrung, daß die Elektrizitätsmenge q dem $\varDelta v$ proportional ist.

$$q = C \,.\, \varDelta v \qquad (1)$$

Der beschriebene Apparat ist ein Kondensator und die Proportionalitätskonstante C wird seine Kapazität genannt. Sie ist numerisch gleich der Elektrizitätsmenge, womit sich der Kondensator lädt, wenn die Potentialdifferenz 1 beträgt. Werden q und $\varDelta v$ in absoluten cgs = Einheiten, elektrostatisch oder elektromagnetisch, gemessen, so erhält man auch C in diesen Einheiten. Die Dimension im elektrostatischen Maßsystem ist [cm], im elektromagnetischen $\left|\frac{\sec^2}{\text{cm}}\right|$.

In der Praxis werden sehr viel die Einheiten des sogenannten technischen Maßsystems angewandt: mißt man $\varDelta v$ in Volt, q in Coulomb oder Amperesekunden, so ergibt sich C in Farad. Nun ist 1 Coulomb eine außerordentlich große Elektrizitätsmenge.[1])

Daher ist auch 1 Farad eine sehr große Kapazität und man rechnet deshalb meist mit der praktisch handlicheren Größe von 1 μF (spr. Mikrofarad) = 10^{-6} Farad. Zwischen elektrostatischen, elektromagnetischen absoluten Einheiten und technischer Einheit bestehen die Beziehungen

1 cm elektrostatisch = $1{,}11.10^{-6}$ μF.
1 $\sec^2$/cm elektromagn. = 10^{15} μF.

Die Kapazität eines Plattenkondensators ist mit großer Annäherung proportional der Plattengröße und umgekehrt proportional dem Plattenabstand. Sie hängt also nur von den geometrischen Abmessungen ab; dazu tritt aber noch eine Materialkonstante. Taucht man nämlich den Kondensator, zwischen dessen Platten wir bisher Luft angenommen hatten, z. B. in Ricinusöl, so wächst seine Kapazität auf das 4,7fache, d. h. wird dauernd eine Akkumulatorenbatterie von konstanter Potentialdifferenz an den Kondensator belassen, so steigt die Ladung auf den Platten auf das 4,7fache; Isoliert man dagegen die Platten, so daß die Ladungen sich nicht ändern können, so sinkt die Potentialdifferenz auf den 4,7ten Teil.

2. Kapazität und Vektoren des elektrischen Feldes. Die bisherigen Betrachtungen ergeben zwar brauchbare Rechenregeln, aber sie verschaffen keinen tieferen Einblick in den Vorgang. Um diesen zu erhalten, ist es notwendig, auf die wichtigsten Eigenschaften des elektrischen Feldes einzugehen. Befinden sich im Innern von isolierenden Stoffen geladene Leiter, so stellt der gesamte Raum ein elektrisches Feld dar. Letzteres ist durch zwei Vektoren charakterisiert:

---

[1]) Zwei Elektrizitätsmengen von je 1 Coulomb üben in 1 km Entfernung voneinander noch eine Kraft von 1 Tonne aufeinander aus.

2a) Die elektrische Feldstärke $\mathfrak{F}$. Sie ist nach Größe und Richtung in jedem Punkte gleich der Kraft, die auf die Elektrizitätsmenge Eins ausgeübt wird, wenn man sie in den Punkt P bringt. Geht man von Punkt zu Punkt in Richtung der Feldstärke vorwärts, so erhält man die Feldlinien. Die Feldlinien beginnen und enden auf den Leitern (bezw. im Unendlichen); jedenfalls laufen sie nie in sich zurück. Die Arbeit, die nötig ist, um die Elektrizitätsmenge 1 von einem Leiter längs einer Feldlinie zum anderen zu bringen $\int \mathfrak{F} dl$, ist die Potentialdifferenz zwischen den Leitern. Im Innern der Leiter ist die Feldstärke Null, das Potential konstant. Wird ein System von Leitern durch eine metallische Hülle umschlossen, so ist das elektrische Feld im Innern von dem Außenraum vollständig abgeschlossen, weil alle Feldlinien, die auf die Hülle treffen, dort enden und die Hülle nicht zu durchdringen vermögen.

2b) Die elektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$. Sie hat in jedem Punkte dieselbe Richtung, wie die elektrische Feldstärke $\mathfrak{F}$, und ist ihr numerisch proportional. Im elektromagnetischen Maßsystem gilt die Beziehung

$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon \mathfrak{F}}{c^2} \qquad (2)$$

wo $c = 3.10^{10}$ cm/sec die Lichtgeschwindigkeit und ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet. ε ist eine Materialkonstante. $\mathfrak{D}$ hat eine für die Theorie der Kondensatoren wichtige Eigenschaft. Wenn man von der Umrandung einer auf der Oberfläche eines Leiters liegenden kleinen Fläche dS_1 (Fig. 1) ausgehend sämtliche Verschiebungs-

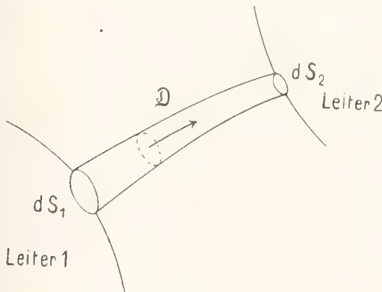


Fig. 1.

linien konstruiert, so entsteht eine Röhre, die auf einem anderen Leiter endend auf dieser Oberfläche das Element dS_2 ausscheidet. Längs der ganzen Röhre ist

$$\mathfrak{D} dS$$

konstant, und zwar im elektromagnetischen Maßsystem gleich $4\pi dq$, wenn dq die auf jeder der Endflächen $dS_1 dS_2$ ruhende Elektrizitätsmenge bedeutet. Daraus folgt, je enger die Röhre wird, d. h. je dichter die Verschiebungslinien zusammengedrängt werden, um so größer ist an der betreffenden Stelle $\mathfrak{D}$; ferner sind die Elektrizitätsmengen auf den Endflächen dS_1 dS_2 einander gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Es ist also so, als ob eine Elektrizitätsmenge dq durch eine undurchlässige Röhre gewissermaßen hindurchgeschoben wird. Dieser Satz gilt unabhängig davon, ob die Verschiebungslinien auf ihrem Wege ein oder verschiedene Dielektriken treffen. An den Grenzflächen können die Linien eine Knickung erfahren, gehen aber im übrigen ungestört weiter (vgl. auch den Artikel „Elektrisches Feld").

Wendet man diese Sätze auf den Plattenkondensator an, so hat man zwischen den Platten ein homogenes Feld, das von der Platte A zur Platte B verläuft (Fig. 2); die Potentialdifferenz Δv und die Feldstärke hängt durch die Gleichung

$$\Delta v = \mathfrak{F} l \qquad (3)$$

zusammen; und die Ladung Q auf einer Platte mit der dielektrischen Verschiebung durch

$$4\pi Q = \mathfrak{D} S \qquad (4)$$

(S Flächeninhalt der Platte)

Also wird die Kapazität

$$C = \frac{Q}{\Delta v} = \frac{1}{4\pi c^2} \cdot \frac{\varepsilon S}{l} \qquad (5)$$

Diese Formel gestattet, die Kapazität aus den Abmessungen und der Dielektrizitätskonstante zu berechnen.

Die Formel ist ähnlich gebaut, wie der Leitwert (reziproker Widerstand) eines zylindrischen Leiters

$$1/R = I/E = \frac{S}{\sigma l}$$

(σ spez. Widerstand).

Im allgemeinen kann man von der Verteilung der Verschiebungsröhren sagen, daß sie sich wie elastische Röhren verhalten, die zwischen ihren Endpunkten ausgespannt sind und senkrecht dazu in der Querrichtung einen Druck ausüben. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaft ist es zu verstehen, daß die Feldlinien am Plattenrande seitlich heraustreten, und daß auch von der Rückseite der Platten Feldlinien im großen Bogen um die Plattenränder herumlaufen (s. Fig. 2). Diese sogenanten Streulinien sind in der Formel (5) für die Kapazität nicht mit berücksichtigt. Man kann die Streuung praktisch beseitigen, indem man drei einander parallele Platten anwendet, von denen die beiden äußeren, metallisch miteinander verbundenen die eine Kondensatorbelegung, die mittlere die andere bildet.

Eine Vergrößerung des Kondensators

auf das nfache erhält man dadurch, daß man 2n + 1 Platten übereinander schichtet, von denen man die n+1 mit ungerader Ordnungszahl und die n von gerader Ordnungszahl miteinander verbindet.

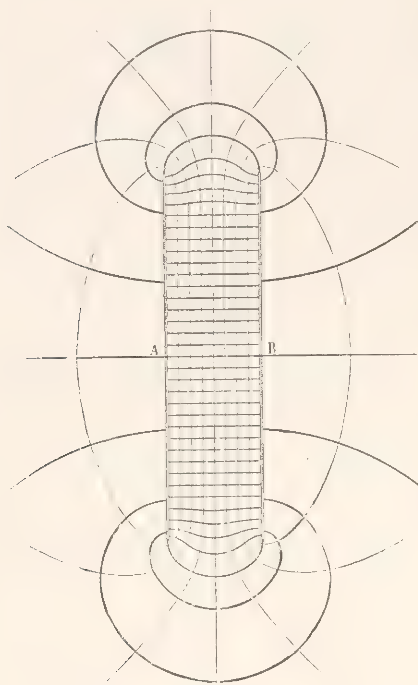


Fig. 2.

3. Elektrische Energie. Ein elektrisches Feld kann nur durch Aufwand von Energie zustande kommen; es repräsentiert also einen gewissen Energievorrat. Nach Maxwell ist die in einem Volumenelement dv aufgespeicherte Energie

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{F}\mathfrak{D} dv \qquad (6)$$

zu setzen. Durch Integrieren über sämtliche Raumteile, in denen ein Feld vorhanden ist, erhält man die gesamte im Felde aufgespeicherte Energie.

Macht man die Berechnung für das elektrische Feld eines Kondensators, so kann man kurz von der Energie eines Kondensators reden. Die Umformung der Energieformel für diesen Fall ergibt:

$$W_e = \frac{1}{2} Q \cdot \Delta V = \frac{1}{2} C \cdot \Delta V^2 = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \qquad (7)$$

4. Teilkapazitäten beliebig vieler Leiter. Die bisherigen Betrachtungen genügen, um nunmehr den allgemeinsten Fall zu behandeln. Es mögen n beliebig geformte Leiter vorhanden sein, die sich auf den Potentialen $V_1\ V_2 \ldots V_n$ befinden; sie mögen in beliebige Dielektriken eingebettet sein. Dann sammeln sich auf den Leitern die Elektrizitätsmengen $Q_1\ Q_2 \ldots Q_n$ an und im Dielektrikum bildet sich ein elektrisches Feld aus.

Um in diesem Falle die Kapazitäten definieren zu können, zeichnen wir uns die Feld- bezw. Verschiebungslinien. Dann kann man z. B. in Figur 3 die Oberfläche von

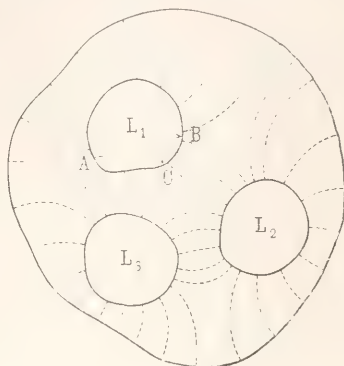


Fig. 3.

Leiter L_1 in drei Bezirke teilen. Sämtliche Linien, die innerhalb des ersten Bezirkes entspringen, enden auf der Hülle, sämtliche zum zweiten Bezirk gehörende Linien enden auf Leiter L_2 und alle vom dritten Bezirk ausgehenden auf Leiter L_3. Dementsprechend kann man die gesamte auf Leiter L_1 befindliche Elektrizitätsmenge als

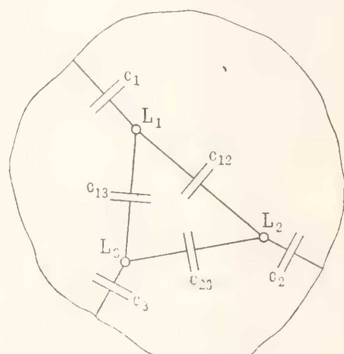


Fig. 4.

zu 3 Kondensatoren (s. Fig. 4) gehörig ansehen.

Und man kann setzen:

die zum Kondensator Leiter L_1, Hülle gehörige Elektrizitätsmenge gleich

$$C_1\ V_1;$$

die zum Leiter L_1, Leiter L_2 gehörende

$$C_{12}\ (V_1 - V_2)$$

und die zu Leiter L_1 Leiter L_3 gehörende

$$C_{13}(V_1 - V_3).$$

Durch sinngemäße Wiederholung derselben Betrachtungen bei den anderen Leitern gelangt man zu den Formeln:

$$\begin{aligned} Q_1 &= C_1V_1 + C_{12}(V_1 - V_2) + C_{13}(V_1 - V_3) \\ Q_2 &= C_2V_2 + C_{12}(V_2 - V_1) + C_{23}(V_2 - V_3) \\ Q_3 &= C_3V_3 + C_{13}(V_3 - V_1) + C_{23}(V_3 - V_2) \end{aligned} \quad (8)$$

Die Elektrizitätsmenge, die sich auf der Innenseite der das Feld elektrisch abschließenden Hülle ansammelt, ist:

$$Q_0 = -C_1V_1 - C_2V_2 - C_3V_3.$$

Die einzelnen Größen C kann man als Teilkapazitäten bezeichnen und zwar als Teilkapazitäten gegen Hülle oder gegeneinander.

Maxwell hat das Gleichungssystem (8) in einer etwas anderen Form geschrieben, nämlich:

$$\begin{aligned} Q_1 &= K_{11}V_1 + K_{12}V_2 + K_{13}V_3 \\ Q_2 &= K_{12}V_1 + K_{22}V_2 + K_{23}V_3 \\ Q_3 &= K_{13}V_1 + K_{23}V_2 + K_{33}V_3 \end{aligned} \quad (9)$$

Er nennt die Größen K_{11} K_{22} K_{33} die Kapazitäten der Leiter 1 2 3 schlechtweg und die Größen K_{12} K_{23} K_{31} die Induktionskoeffizienten.

Zwischen den Maxwellschen Konstanten und den Teilkapazitäten bestehen die Beziehungen:

$$K_{11} = C_1 + C_{12} + C_{13}$$
$$K_{22} = C_2 + C_{12} + C_{23}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$K_{12} = -C_{12}, \quad K_{13} = -C_{13}, \quad K_{23} = -C_{23}$$

Man ersieht daraus, daß die Induktionskoeffizienten negative Werte haben.

Es hat also viel für sich, mit Teilkapazitäten, statt mit den Maxwellschen Konstanten zu rechnen. Man muß sich aber davor hüten, durch Benutzung der Teilkapazitäten sich zu falschen Schlüssen verleiten zu lassen. Man könnte nämlich auf den Gedanken kommen, daß sich das ganze System wie $n(n+1)/2$ voneinander unabhängige Kondensatoren verhält. Dem ist aber nicht so. Wenn man z. B. im obigen Beispiel Leiter 1 verschiebt, so wird dadurch nicht nur C_1, C_{12} und C_{13} (Fig. 4), sondern im allgemeinen auch C_2, C_3 und C_{23} geändert.

Sind n Leiter außer der Hülle (bezw. Erde) vorhanden, so gehören dazu im ganzen $n(n+1)/2$ Kapazitätskoeffizienten.

5. Rückstandsbildung. Die im vorigen gegebene Erklärung der Kondensatorerscheinungen ist noch nicht vollständig. Legt man an einen Plattenkondensator eine Akkumulatorenbatterie, so folgt dem ersten starken, kurzen Stromstoß ein dauernder Strom nach, der ganz allmählich abnimmt. Man erklärt diese Erscheinung dadurch, daß die bei dem ersten Ladestoß auf die Belegungen fließende Elektrizitätsmenge zum Teil in das Dielektrikum hineingedrängt wird. Dieser Betrag muß ersetzt werden, damit die seiner Kapazität entsprechende Elektrizitätsmenge auf den Belegungen vorhanden ist. Endlädt man nun den Kondensator, so fließt zuerst die auf den Belegungen befindliche Ladung in einem kurzen, starken Stromstoß ab. Diesem Stoß folgt ein langsam abnehmender, dauernder Strom, der daher rührt, daß die im Dielektrikum befindliche Elektrizitätsmenge — der Rückstand — nunmehr allmählich wieder zum Vorschein kommt. Die Rückstandsbildung hängt von der Natur des Dielektrikums ab und kann sehr verschieden große Beträge annehmen. Messungen können, wenn auf den Rückstand nicht genügend Acht gegeben wird, stark gefälscht werden.

6. Parallel- und Reihenschaltung von Kondensatoren. Werden mehrere Kondensatoren mit den Kapazitäten C_1 C_2 ... einander parallel geschaltet, so würde, wenn man eine Spannung daran legt, insgesamt eine Elektrizitätsmenge auf die Belegungen fließen, die gleich der Summe der auf den Einzelkondensatoren befindlichen Elektrizitätsmengen ist; mithin ist die resultierende Kapazität: $C_1 + C_2 + \ldots$

Werden die Kondensatoren dagegen in Reihe geschaltet, so muß sich jeder Kondensator, da den Zwischengliedern von außen keine Ladungen zugeführt werden, mit derselben Elektrizitätsmenge Q laden; die Teilspannungen an den einzelnen Kondensatoren werden daher $V_1 = Q/C_1$, $V_2 = Q/C_2$ usw. und die Gesamtspannung V an den Enden der Reihenschaltung:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = Q\,[(1/C_1) + (1/C_2) + \ldots$$

Daher berechnet sich die resultierende Kapazität C aus der Beziehung:

$$1/C = (1/C_1) + (1/C_2) + \ldots \qquad (10)$$

7. Verhalten der Kapazitäten gegenüber Wechselströmen. Legt man an einen Kondensator eine Wechselspannung mit dem Augenblickswert e, so muß wegen der Gleichung

$$q = Ce$$

auch die Elektrizitätsmenge q in demselben Takt und in derselben Phase wie e sich periodisch ändern. Das ist nur dadurch möglich, daß die Elektrizitätsmengen den Belegungen durch einen periodischen Strom zugeführt werden. Dieser Strom hat zwar dieselbe Frequenz, wie die Spannung e, aber eine andere Phase. Denn, wenn die Elektrizitätsmenge ihren Höchstwert erreicht hat, muß der zu- oder abfließende Strom Null sein. Umgekehrt ist es leicht zu verstehen, daß der Strom, der die Elektrizitätsmengen zuführt, seinen Höchstwert haben wird, in dem Augenblick, wo der Kondensator ungeladen ist.

Aus dieser Ueberlegung geht hervor, daß Spannung und Ladestrom in der Phase um 90° verschoben sind, und zwar liegt die Phase des Stromes zeitlich vor derjenigen der Spannung. Ladung q und Strom i hängen durch die Gleichung

$$i = dq/dt \qquad (11)$$

zusammen. Folglich ist:

$$i = C\, de/dt \qquad (12)$$

Für die Effektivwerte folgt daraus

$$J_{eff} = C\omega E_{eff} \qquad (13)$$

($\omega = 2\pi\cdot$ Frequenz).

Enthält die Spannungskurve, mit der der Kondensator gespeist wird, neben der Grundwelle auch Obertöne, so werden nach Gleichung (13) die Oberwellen des Stromes um so mehr verstärkt, je höher die Ordnungszahl der Oberwellen ist. Ist also die Spannung nicht sinusförmig, so wird der Ladestrom gegenüber der Spannungskurve stark verzerrt, und zwar ist die Stärke der Verzerrung von der Größe des Kondensators unabhängig.

8. Resonanz. Die Phasenverschiebung durch einen Kondensator ist entgegengesetzt derjenigen, die in einem Wechselstromkreise durch eine Spule hervorgerufen wird (vgl. den Artikel „Induktivität"). Schaltet man einen Kondensator und eine Selbstinduktivität hintereinander, so gelingt es bei geeigneter Wahl der Größen die beiderseitigen Phasenverschiebungen aufzuheben.

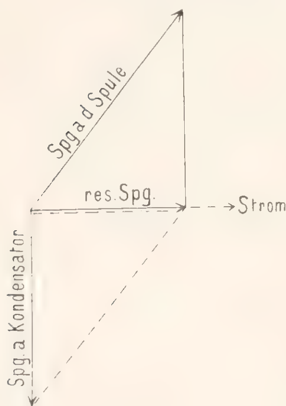


Fig. 5.

Ein solcher Kreis verhält sich für die Berechnung der Stromstärke so, als ob nur Ohmscher Widerstand vorhanden wäre. Dagegen sind die Spannungen an Kondensator und Spule ziemlich groß, während ihre Resultierende, die Betriebsspannung e, nur klein zu sein braucht. In dem Diagramm Figur 5 sind diese Verhältnisse dargestellt. Man pflegt dies als Spannungsresonanz zu bezeichnen. Die Bedingungsgleichung dafür lautet

$$\omega^2 LC = 1 \qquad (14)$$

(ω Kreisfrequenz,
L Selbstinduktivität,
C Kapazität).

Stromresonanz kann entstehen, wenn Kapazität und Selbstinduktivität parallel zueinander in einen Wechselstromkreis eingeschaltet werden. Bei geeigneten Abmessungen verläuft der Strom im wesentlichen zwischen dem Kondensator und der Spule; oder anders ausgedrückt: die Energie des elektrischen Feldes, die beim Höchstwert der Ladung ebenfalls ihren Höchstwert hat, während der Ladestrom Null ist, nimmt bei der Entladung ab, während durch den die Spule durchfließenden Strom eine Energie des magnetischen Feldes geschaffen wird. Die Energie pendelt also im wesentlichen zwischen dem elektrischen Felde des Kondensators und dem magnetischen Felde der Spule hin und her, und durch die unverzweigte Leitung wird nur ein verhältnismäßig kleiner Strom zugeführt, welcher dazu dient, den bei dem Pendeln der Energie in Wärme übergeführten Teil zu decken. Wird der Ohmsche Widerstand der Spule vernachlässigt, so ist die Resonanzbedingung wiederum durch die Gleichung (14) dargestellt.

Auch induktiv kann ein durch eine Spule geschlossener Kondensator erregt werden; sofern das erregende Feld eine Frequenz besitzt, die der Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{1/LC}$ des schwingenden Systems gleich ist; ein solches Gebilde verhält sich elektrischen Schwingungen gegenüber ebenso, wie eine auf einem Resonanzkasten stehende Stimmgabel, die von Luftschwingungen ihrer Eigenfrequenz getroffen wird. Eine solche Stimmgabel beginnt zu tönen und ebenso gerät der „elektrische Resonator" in elektrische Schwingungen.

Ein ganz ähnlicher Vorgang entsteht, wenn ein geladener Kondensator durch eine Spule kurz geschlossen wird. Die Entladung erfolgt im allgemeinen nicht sofort vollständig, sondern es entstehen auch hier elektrische Schwingungen, deren Frequenz durch die Resonanzgleichung bestimmt ist. Da aber keine neue Energie zugeführt wird, so sind die Schwingungen gedämpft; sie werden allmählich in Wärme übergeführt und klingen dementsprechend mehr oder weniger rasch ab (vgl. den Artikel über „Elektrische Schwingungen").

9. Dielektrische Verluste. Wird an einen Kondensator eine Wechselspannung gelegt, so ergab die bisher besprochene Theorie, daß der Ladestrom gegen die Spannung in der Phase um 90° verschoben ist. Nun ist allgemein die mittlere Leistung, die ein Wechselstrom vollbringt, gleich $EJ\cos\varphi$, wo φ die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom bedeutet. Da in unserem Falle $\varphi = 90^0$ ist, so besagt das: die dem Kondensator zugeführte mittlere Leistung ist Null; physikalisch kann man

sich das folgendermaßen klar machen: Die dem Kondensator in einem Periodenviertel zugeführte Energie wird im elektrischen Felde aufgespeichert und in dem zweiten Periodenviertel an die den Kondensator erregende Wechselstromquelle zurückgeliefert.

Nun lehrt aber die Erfahrung, daß tatsächlich in den meisten Fällen ein Energieverbrauch gemessen wird. Derselbe ist nicht durch eine gewisse Leitfähigkeit des Dielektrikums zu erklären. Denn er ist stets größer als der mit Gleichspannung festzustellende Energieverbrauch, der durch eine nicht vollkommene Isolation entsteht, er muß vielmehr in der periodischen Elektrisierung des Isolators seinen Grund haben. Es ist hier nicht am Platze, auf die verschiedenen Theorien einzugehen, die diese Verluste im periodischen Felde zu erklären suchen (Pellat, v. Schweidler, K. W. Wagner. Vgl. den Artikel „Dielektrizität"). Hier genügt es, ein Schema festzusetzen, durch das die Erscheinungen genügend genau wiedergegeben werden. Dies besteht darin, daß man einen Kondensator mit einem Energie verzehrenden Dielektrikum für die Rechnung ersetzt durch einen verlustlos arbeitenden Kondensator, dem ein Widerstand entweder vor- oder parallelgeschaltet ist. Das zweitgenannte Schema ist in vielen Fällen unbequem, weil die parallel geschalteten Widerstände sehr hohe Werte annehmen.

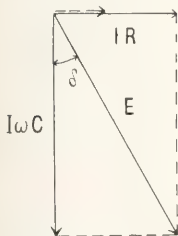


Fig. 6.

Ist C die Kapazität des Ersatzkondensators, R der vorgeschaltet gedachte Widerstand, so fällt im Diagramm (Fig. 6) JR in die Richtung von J, $J/\omega C$ ist gegen den Strom J in der Phase um 90° nach rückwärts verschoben. Die geometrische Summe aus beiden Vektoren ergibt die Betriebsspannung E. Man sieht, daß der Winkel zwischen E und J kleiner als 90° geworden ist. Der Winkel δ, der an 90° fehlt, wird der „Verlustwinkel" genannt. Die mittlere Leistung wird:

$$EJ \sin \delta$$

und, da δ bei guten Dielektriken nur kleine Werte hat, mit genügender Genauigkeit:

$$EJ\delta.$$

10. Verteilte Kapazitäten. Bisher war immer angenommen, daß die Belegung eines Kondensators in ihrer ganzen Ausdehnung in einem bestimmten Augenblick überall dasselbe Potential besitzt. Aber auch bei stromdurchflossenen Leitergebilden macht sich die Kapazität geltend. Man stelle sich z. B. ein langes Seekabel vor, so bildet dies einen Kondensator von beträchtlicher Kapazität; die innere Belegung bildet der Kupferleiter, die äußere der Bleimantel, der das Potential der Erde hat.

Wird zwischen Seele und Mantel eines solchen Kabels eine Gleichspannung gelegt, so muß diese zunächst das Kabel aufladen. Ist am Ende des Kabels irgendein Verbrauchsapparat eingeschaltet, so stellt sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ein. Die Potentialdifferenz zwischen Seele und Mantel nimmt entsprechend dem Spannungsabfall im Kabel von Anfang bis Ende des Kabels ab und ebenso auch die Elektrizitätsmenge, die auf dem Kupferleiter ruht. Ist einmal ein stationärer Zustand erreicht, so spielt die Kapazität des Kabels für die Berechnung des Stromes keine Rolle.

Anders wird es bei Wechselstrom. Entsprechend der pulsierenden Spannung zwischen Leiter und Hülle müssen auch die Elektrizitätsmengen in demselben Rhythmus pulsieren. Das erfordert Ladeströme, die sich über den Betriebsstrom lagern. Eine einfache Ueberlegung zeigt, daß die resultierenden Ströme in zwei mehr oder weniger voneinander entfernten Querschnitten der Leiter verschiedene Größe haben müssen. Eine eingehendere Rechnung ergibt, daß Spannung und Ströme sich wellenförmig über die Länge der Leitung ausdehnen. Diese Erscheinung kann unter Umständen sehr kompliziert verlaufen; es gibt aber viele Fälle, wo man die Kapazität in verhältnismäßig einfacher Weise berücksichtigen kann. Als Beispiele mögen angeführt sein: große, bifilar gewickelte Widerstände und Selbstinduktionsspulen von größeren Beträgen. Für die Berechnung des Stromes, der entsteht, wenn man an diese Gebilde eine Wechselspannung legt, kann man die verteilte Kapazität ersetzen durch einen Kondensator C (Fig. 7), den man sich zwischen

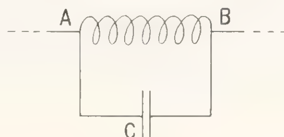


Fig. 7.

die Enden A B der Leitung geschaltet denkt. Die Größe dieses Ersatzkondensators ist gemeint, wenn von einem Widerstand oder einer Spule angegeben wird, daß sie eine Kapazität von bestimmter Größe haben. Die Kapazität von Selbstinduktivitäten kann man am einleuchtendsten dadurch zeigen, daß eine solche Spule mit ihrer Eigenkapazität Eigenschwingungen ausführen kann; sie ist

ein Resonator für eine ganz bestimmte Frequenz.

Die Kapazität der Widerstände kann bei Wechselstrommessungen zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben. Man pflegt daher für Widerstände, größer als 500 Ohm, eine besondere von Chaperon angegebene Wicklung anzuwenden, um den Einfluß der Kapazität nach Möglichkeit zu beseitigen (vgl. den Artikel „Induktivität“). Ein anderes Aushilfsmittel besteht darin, schlecht leitende Flüssigkeiten zu verwenden.

11. Berechnung von Kondensatoren. Wie bereits oben ausgeführt, ist die Kapazität von Kondensatoren durch die geometrischen Abmessungen und die Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Eine tatsächliche Berechnung bietet aber in den meisten Fällen unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten. Verhältnismäßig leicht berechenbar sind die Kondensatoren aus parallelen ebenen Platten, aus konzentrischen Kugeln oder konzentrischen langen Zylindern; außerdem sind zwei exzentrisch gelegene lange Zylinder oder Zylinder und parallel dazu gelegene Ebene berechenbar. Mit Vorteil wird dabei die sogenannte Methode der elektrischen Bilder angewandt. Gelegentlich kann man sich auch durch geometrische, angenäherte Konstruktion der Felder bezw. Verschiebungslinien einen Wert für die Kapazität ableiten.

12. Konstruktion von Kondensatoren. Die Hauptforderung, die man bei der Konstruktion eines Normals für irgendeine physikalische Größe zu stellen pflegt, ist eine möglichst große, zeitliche Konstanz. Man will sich eben auf den Wert, den das Normal hat, ein für allemal verlassen können, ohne fortdauernd und oft schwer zu beschaffende Kontrollen nötig zu haben. Stellt man hohe Anforderungen an die Genauigkeit, so muß man diese Forderung bei Kondensatoren fallen lassen und wird vielmehr darauf sehen müssen, daß die Normale bei Messung mit Gleich- und mit Wechselspannungen denselben Wert haben, daß dieser Wert unabhängig ist von der Frequenz, und daß keine dielektrischen Verluste auftreten. Von der Forderung einer großen zeitlichen Konstanz kann man deshalb absehen, weil es verhältnismäßig einfach ist, den Absolutwert des Kondensators mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

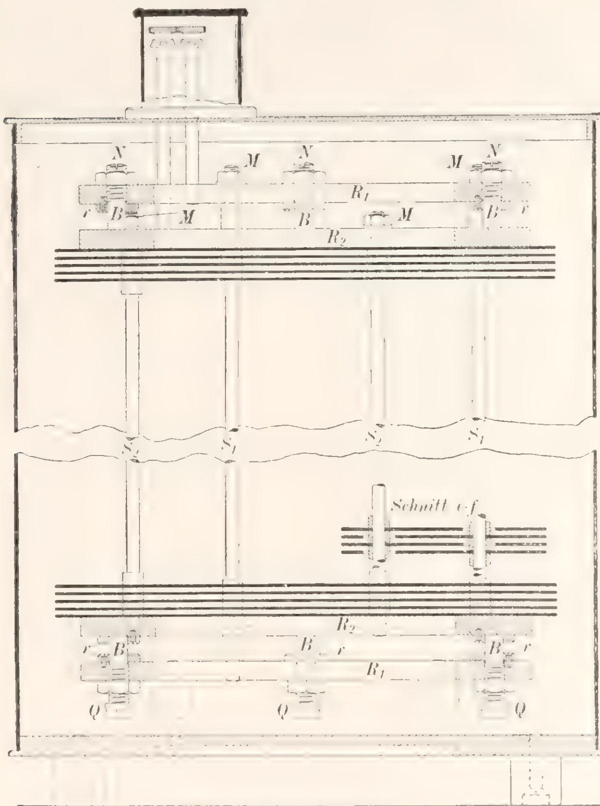


Fig. 8.

Die einzigen Dielektriken, welche die oben aufgestellten Forderungen erfüllen, sind die Gase.

Als Normalkondensatoren kommen daher in erster Linie Luftkondensatoren in Frage. Da bei diesen der Abstand der Platten ziemlich groß gemacht werden muß, so werden sie auch für kleinere Kapazitätswerte an Raumumfang und Gewicht ziemlich groß.

Prinzipiell sind zwei Formen möglich: der Zylinderkondensator, der aus konzentrischen Rohren aufgebaut ist und der aus einander parallelen ebenen Scheiben aufgebaute Plattenkondensator. Muirhead, Glazebrook und Lord Kelvin haben 1890 in England derartige Kondensatoren gebaut. Wesentlich verbesserte Formen sind in den letzten Jahren in der Phys.-Techn. Reichsanstalt von Giebe, Schering und Schmidt ausgearbeitet worden. Der Aufbau des Giebeschen Kondensators ist in Figur 8 dargestellt. Die Platten mit gerader Ordnungsnummer gehören der einen, die mit ungerader der anderen Belegung des

Kondensators an. Jedes der Plattensysteme wird von je 4 Säulen S getragen. Die Säulen des einen Systems gehen frei durch Oeffnungen des anderen hindurch. Die gesamte Isolation wird durch 8 kleine Quarzstückchen B gebildet, von denen 4 unten und 4 oben angeordnet sind. Durch die Stellschrauben Q wird der Abstand der Platten der beiden Systeme eingestellt. Der Plattenabstand beträgt rund 2 mm. Das ganze ist von einer metallischen Hülle umgeben, die mit dem einen Plattensystem verbunden ist. Die Konstruktion von Schering und Schmidt bezweckt einen Satz von Luftkondensatoren, bei dem die zusätzliche Kapazität der Zuleitungen beseitigt ist. Um das zu erreichen, werden die einzelnen Kondensatoren übereinander gesetzt (Fig. 9 und 10). Der oberste ist ein Variator. Derartige Variatoren werden seit langer Zeit konstruiert (Köpsel) und bilden einen der wichtigsten Meßapparate der drahtlosen Telegraphie. Sie haben den Zweck, die Kapazität kontinuierlich in meßbarer Weise zu verändern. In der Regel sind sie derart konstruiert, daß zwei Plattensysteme, die aus halbkreisförmigen Platten bestehen, durch einen Knauf ineinander gedreht werden können, so daß die einander gegenüberstehenden Flächen dadurch vergrößert werden. Ein Zeiger, der mit dem drehbaren System fest verbunden ist, spielt über einer Skala. Jedem Wert der Skala kommt ein ganz bestimmter Wert der Kapazität zu.



Fig. 9.



Fig. 10.

Sollen die Variatoren mit höheren Spannungen beansprucht werden, so taucht man die Plattensysteme in ein geeignetes Oel (Fig. 11).

Streng genommen sind die Ladungen solcher Kondensatoren aus drei Teilkapazitäten zu berechnen, nämlich der Kapazität C_{12} der Plattensysteme gegeneinander und den Kapazitäten C_{10} und C_{20} jedes der Plattensysteme gegen Erde. Bei größeren Kondensatoren ist in der Regel C_{10} und C_{20} gegen C_{12} zu vernachlässigen. Die Angabe von C_{12} genügt. Sind aber nur wenig Platten vorhanden, so können die Teilkapazitäten gegen Erde nicht mehr vernachlässigt werden, und erhalten überdies bei Kondensatoren mit einer isolierenden Umhüllung (Glasgefäß) je nach der Aufstellung des Apparates einen veränderlichen Wert.

Wird der Variator als Wellenmesser gebraucht, so ist die Bedingung zu erfüllen, daß die auf den beiden Plattensystemen angesammelten Elektrizitätsmengen in jedem Augenblick einander gleich sind, aber verschiedene Vorzeichen haben. Daraus ergibt sich die sogenannte „Betriebskapazität“ zu

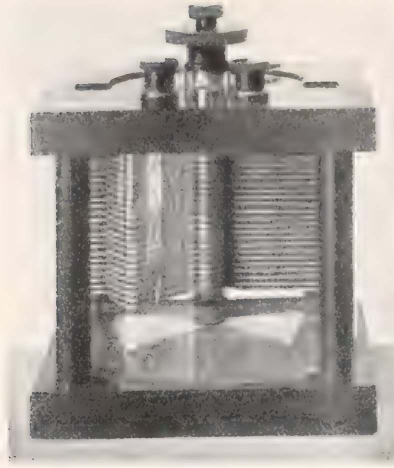


Fig. 11.

$$C_{12} = \frac{C_{10} + C_{20}}{C_{10} C_{20}}$$

Auch für höhere Spannungen kann man Luftkondensatoren dadurch brauchbar machen, daß man die Luft komprimiert; denn die Durchschlagsspannung der Luft steigt etwa proportional dem Druck. Derartige Preßgaskondensatoren können bei Hochspannungsmessungen wertvolle Dienste leisten; ihre Konstruktion bietet mannigfache Schwierigkeiten.

In der Praxis haben am meisten Eingang gefunden Kondensatoren, in denen Glimmer oder Papier als Dielektrikum verwandt ist. Eine absolute Konstanz des Kapazitätswertes ist bei diesen Kondensatoren ebensowenig zu erreichen wie bei den Luftkondensatoren. Dagegen haben sie, Luftkondensatoren gegenüber den Nachteil, daß ihre Kapazität, je nachdem man Gleichstrom oder Wechselstrom verschiedener Frequenzen anwendet, ihren Wert ändert, und zwar verhalten sich dabei Papierkondensatoren ungünstiger als Glimmerkondensatoren.

Wird keine allzugroße Genauigkeit der Messung verlangt, so überwiegt aber der große Vorzug gegenüber den Luftkondensatoren, der darin besteht, daß sie viel handlicher und an Gewicht wesentlich leichter sind. Das ist auch der Grund, weshalb sie in der Praxis fast ausschließlich angewandt werden.

Die Glimmer- und Papierkondensatoren besitzen in der Regel einen merklichen Temperaturkoeffizienten. Besonders unangenehm ist es, daß bei ungeeigneter Herstellungsart die Kapazität nach einer Temperaturerhöhung nicht auf ihren alten Wert zurückkommt. Diese Erscheinung sowohl wie der Temperaturkoeffizient kann wesentlich abgeschwächt werden, wenn man durch Erwärmen und starkes Zusammenpressen den zum Befestigen der Lamellen dienenden Lack möglichst beseitigt.

Die Teilkapazitäten der beiden Belegungen gegen Erde sind bei diesen Kondensatoren gegenüber der Kapazität der beiden Belegungen gegeneinander vollständig zu vernachlässigen, anders steht es in dieser Hinsicht mit den Kapazitätssätzen. In Figur 12 ist die Schaltung eines Kapazitätssatzes dargestellt. Die rechte Stöpselreihe schließt die Kondensatoren, die nicht eingeschaltet werden sollen, kurz, die linke bewirkt die Einschaltung der Einzelkondensatoren.

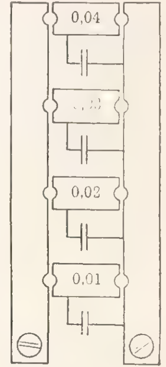


Fig. 12.

Im allgemeinen wird der Wert, den man erhält, wenn man z. B. die beiden Abteilungen 0,02 und 0,03 einschaltet, nicht genau mit der Summe der Einzelwerte von 0,02 und 0,03 übereinstimmen, weil hier sich auch die gegenseitige Kapazität fühlbar macht.

Zu den ältesten Formen der Kondensatoren gehören die **Leydener Flaschen**. Sie haben aber in der Regel bei Verwendung von Hochfrequenz und hohen Spannungen große Energieverluste im Dielektrikum und an den Rändern der Belegungen und haben daher für die Hochfrequenztechnik an Bedeutung wesentlich verloren.

13. Messungen mit dem ballistischen Galvanometer. Am nächsten liegt es, Kapazitäten mit dem ballistischen Galvanometer zu messen. Die Ausschläge eines solchen Galvanometers sind den Elektrizitätsmengen, von denen sie stoßartig durchflossen werden, proportional. Lädt man daher zwei Kapazitäten C_1 C_2, die man miteinander vergleichen will, auf dieselbe Spannung, und entlädt sie nacheinander durch dasselbe ballistische Galvanometer, so mögen die ballistischen Ausschläge α_1 α_2 beobachtet werden. Dann ist:

$$q_1 = K\alpha_1 = C_1 E$$
$$q_2 = K\alpha_2 = C_2 E$$
$$C_1 : C_2 = \alpha_1 : \alpha_2$$

Darin bedeutet K die ballistische Galvanometerkonstante. Ist z. B. die Kapazität C_2 bekannt, so findet man aus der letzten Gleichung C_1. Da man die ballistische Konstante K eines Galvanometers auch aus seiner Konstanten für Dauerstrom ableiten kann, so kann auch, wenn kein bekannter

Kondensator zur Hand ist, der Wert einer Kapazität nach dieser Methode bestimmt werden, sofern man noch die Spannung E mißt. Man wird aber nur eine mäßige Genauigkeit erzielen.

Die eben beschriebene Methode zum Vergleich zweier Kapazitäten kann eine wesentliche Verbesserung dadurch erfahren, daß man sie zu einer Nullmethode ausgestaltet. Das Schaltungsschema ist in Figur 13 dar-

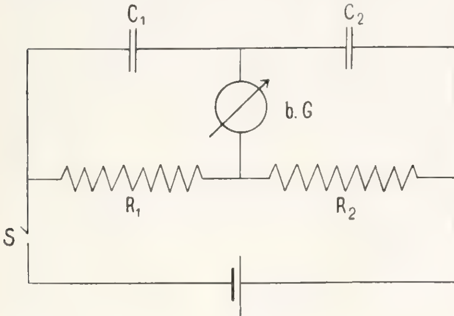


Fig. 13.

gestellt. Die Spannungen, zu denen die Kondensatoren geladen werden, verhalten sich zueinander, wie die in Reihe geschalteten Widerstände $R_1 : R_2$; sie werden so reguliert, daß sich auf beiden Kondensatoren die gleiche Elektrizitätsmenge ansammelt. Die Gleichheit wird durch den Nullausschlag des ballistischen Galvanometers bei Oeffnen oder Schließen des Schalters S festgestellt. Es ist also:

$$C_1 R_1 = C_2 R_2.$$

Die Resultate der Messungen mit dem ballistischen Galvanometer können sehr stark durch Rückstandsbildung im Dielektrikum beeinflußt werden. Bei der Entladung z. B. folgt der Elektrizitätsmenge, die sich auf den Belegungen befunden hat, die in das Dielektrikum eingedrungene nach. Inwieweit die letztere noch zur Erhöhung des ballistischen Ausschlages beiträgt, hängt offenbar auch von der Schwingungsdauer des Galvanometers ab. Denn in der Zeit, während das Galvanometer ausschwingt, fließt aus dem Rückstand dauernd Elektrizität nach, die ebenfalls ablenkend auf das Galvanometersystem wirkt. Um diesen Fehler auszuschließen, sind verschiedenartige Schlüssel gebaut worden, von denen der Zelenysche in Figur 14 dargestellt ist. Drückt man den Knopf K herunter, so wird zunächst die Batterie E vom Kondensator C getrennt, und unmittelbar danach durch den Kontakt X der Kondensator durch Galvanometer G entladen, und nach einer kleinen einstellbaren Zeit bei M der Entladekreis wieder geöffnet.

14. Die Maxwell-Thomsonsche Methode. Eine wesentliche Verfeinerung erhalten die Messungen dadurch, daß man die Kondensatoren periodisch lädt und entlädt. Die auf diesem Verfahren beruhende Methode

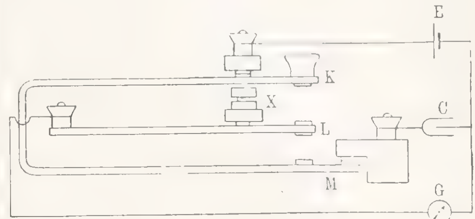


Fig. 14.

von Maxwell-Thomson ist eine der besten und zuverlässigsten Methoden zur Bestimmung von Kapazitäten. Sie gestatten den Absolutwert von Kondensatoren mit großer Genauigkeit zu bestimmen und wird daher vornehmlich benutzt, wenn es sich darum handelt, die zeitliche Veränderung von Normalkondensatoren festzustellen.

Die Schaltung ist in Figur 15 dargestellt.

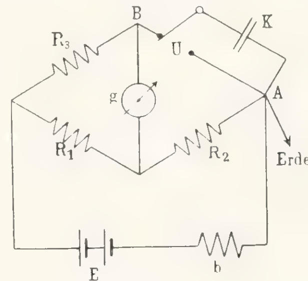


Fig. 15.

Darin bedeutet U einen periodisch arbeitenden Umschalter, den der Kondensator K lädt und entlädt. Ist der Umschalter in der Entladestellung, so fließt ein Gleichstrom durch das Galvanometer G von oben nach unten. Ist der Umschalter in der Ladestellung, so geht ein Stromstoß durch das Galvanometer von unten nach oben. Die Widerstände werden so abgeglichen, daß der Gleichstrom und die periodischen Stromstöße ihre Wirkung auf das Galvanometersystem aufheben. Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$nC = R_1 / R_2 R_3 \qquad (15)$$

Darin bedeutet n die Zahl der Ladungen in der Sekunde. Bei genaueren Messungen ist noch ein Korrektionsglied zu berücksichtigen. Das Laden und Entladen wird am besten durch einen rotierenden Unterbrecher mit geeigneten Kontaktstücken be-

sorgt. Die Zahl n wird aus der Umdrehungszahl und der Zahl der Kontaktstücke berechnet. Bei genauen Messungen muß n und damit die Umdrehungszahl sehr konstant gehalten werden; dies erfordert empfindliche automatische Tourenregler, deren Konstruktion ziemlich großen Schwierigkeiten begegnet, und deren Handhabung einige Geschicklichkeit erfordert. Bei der Empfindlichkeit der Methode kann sie umgekehrt dazu benutzt werden, um eine Konstanz einer Tourenzahl zu prüfen.

Der Punkt A wird zweckmäßig geerdet, um die Kapazität gegen Erde zu definieren. Im übrigen wird aber die Kapazität der ganzen Meßanordnung gegen Erde sich bei der Messung fühlbar machen und kann namentlich bei der Messung kleiner Kapazitäten erhebliche Fehler verursachen. Man eliminiert diese Schaltungskapazität, indem man nach beendigter Messung in der bisherigen Anordnung den Kondensator K herausnimmt und eine neue Nullstellung des Galvanometers sucht. Man findet auf diese Weise die Schaltungskapazität, die man von den zuerst gemessenen Werten abzieht.

Diese Methode gestattet nicht nur, die Messung mit verschieden großen Frequenzen durchzuführen, sondern es kann auch mit verschieden langen Lade- und Entladezeiten innerhalb einer Periode gearbeitet werden. Es hat sich gezeigt, daß namentlich bei geringeren Periodenzahlen alle diese Umstände den Wert der Kapazität mehr oder weniger stark ändern; sofern das Dielektrikum Rückstandbildung oder Energieverlust bei periodischer Elektrisierung zeigt.

15. Kapazitätsmessungen unter Verwendung von Wechselströmen. Die Kapazitätsmessungen mit Wechselströmen werden in der mehr oder weniger modifizierten W h e a t s t o n e schen Brücke vorgenommen. Ueber die allgemeinen Bedingungen, die bei dieser Methodenklasse zu erfüllen sind, sowie über die Energiequellen, Nullinstrumente und sonstige Apparatur vgl. den Artikel „I n d u k t i v i t ä t" S. 406ff.

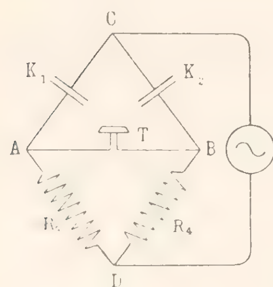


Fig. 16.

Die einfachste Anordnung ist in Figur 16 dargestellt, K_1 ist der zu messende Kondensator, K_2 ein bekannter, R_3, R_4 sind induktionsfreie Widerstände. Die Gleichgewichtsbedingung (Schweigen des Telephons) lautet:

$$K_1 : K_2 = R_4 : R_3.$$

Bei niedrigen Frequenzen ist die Methode ziemlich unempfindlich, weil der Scheinwiderstand $(1 : K\omega)$ bei Kondensatoren mittlerer Größe sehr hoch zu sein pflegt. Die Kapazitäten der Zweige gegeneinander und gegen Erde können erhebliche Fehler verursachen. Sind K_1 und K_2 durch metallische Hüllen elektrisch gegen die Umgebung abgeschlossen, so legt man den Pol des Kondensators, der mit der Hülle verbunden ist, an die Punkte A und B und erdet D, dabei ist vorausgesetzt, daß die Spannungen AD und BD verhältnismäßig klein sind. Auch in anderen Fällen ist das Erden von D zu empfehlen. Wie im übrigen die Störungen auf ein Mindestmaß gebracht werden können, erfordert jedesmal eine besondere Ueberlegung.

Die Methode in der bisherigen Form erfordert zwei verlustlos arbeitende Kondensatoren. Ist das nicht der Fall, so ist ein Schweigen des Telephons erst erreichbar, wenn man in Zweig 1 und 2 hinter die Kondensatoren Widerstände R_1 R_2 einschaltet. Sind ϱ_1 ϱ_2 die Ersatzwiderstände, die man sich in Reihe mit dem Kondensator angeordnet denken muß, um den dielektrischen Verlusten Rechnung zu tragen, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$K_1 : K_2 = R_4 : R_3$$
$$(R_1 + \varrho_1) : (R_2 + \varrho_2) = R_3 : R_4$$

Ist also von dem Kondensator mit bekannter Kapazität auch der Verlustwiderstand ϱ_2 bekannt, so kann man aus der zweiten Gleichung ϱ_1 berechnen. Anstatt in Zweig 1 und 2 Zusatzwiderstände R_1 R_2 einzuschalten, kann man auch in Zweig 3 und 4 Selbstinduktionen (Variatoren) anordnen, um den Nullstrom einstellen zu können.

Ueber den Vergleich einer unbekannten Kapazität mit einer bekannten Selbstinduktivität nach der A n d e r s o n schen Methode und mit einer Gegeninduktivität nach der Methode von C a r e y F o s t e r vgl. den Artikel „I n d u k t i v i t ä t".

Zur Messung mit Hochfrequenz wendet man am besten Resonanzmethoden an; die zu untersuchende Kapazität wird mit einer Selbstinduktionsspule passender Größe zu einem Schwingungskreise vereinigt. Das Eintreten der Resonanz wird am besten mit einem sehr lose gekoppelten Hilfskreis festgestellt, der ein empfindliches Thermoelement enthält. Tritt Resonanz ein, so erreicht der Strom im Hilfskreis einen scharf ausgeprägten Höchstwert, der durch ein an das Thermoelement angeschlossenes Galvanometer gemessen wird. Ist die Einstellung geschehen, so ersetzt man die unbekannte

Kapazität durch einen Variator, den man so einstellt, daß wiederum Resonanz eintritt, und liest an dem Variator unmittelbar die gesuchte Kapazität ab.

16. Messung verteilter Kapazitäten. Die Kapazität eines Widerstandes wird am einfachsten dadurch gemessen, daß man ihn mit einem anderen möglichst kapazitätsfreien Widerstand von annähernd gleicher Größe in der Wheatstoneschen Brücke zusammenschaltet; die beiden übrigen Zweige werden am besten durch zwei gleiche und gleichartig gewickelte Widerstände gebildet. Dann muß man dem unbekannten Widerstand eine gewisse Kapazität parallel schalten, um das Telephon zum Schweigen zu bringen. Diese ist gleich der gesuchten Kapazität des Widerstandes.

Die Eigenkapazität einer Spule findet man am besten aus den Eigenschwingungen, die sie auszuführen vermag. Man erregt die offene Spule in loser Koppelung und ändert die Frequenz so lange, bis Resonanz mit ihrer eigenen Kapazität eintritt; dies kann man entweder an dem Aufleuchten eines über ihre Enden gelegten Heliumröhrchens erkennen, oder an einem Hilfskreis mit Thermoelement ähnlich wie bei der kurz zuvor beschriebenen Meßmethode. Gleichzeitig wird mit einem lose gekoppelten Wellenmesser die Wellenlänge in Metern gemessen; ist L die Selbstinduktion in Henry, so ist die gesuchte Kapazität: $0{,}28 \cdot 10^{-12}\, \lambda^2/L$ Mikrofarad.

17. Messung von Teilkapazitäten. Die Messung der Teilkapazitäten von einem aus mehreren Leitern bestehenden Gebilde kann stets auf die Messung eines Kondensators mit zwei Belegungen zurückgeführt werden. Sind z. B., wie bei einem Drehstromkabel, drei in einer Hülle eingeschlossene Leiter vorhanden, so sind nach Gleichung 8 S. 675 im ganzen 6 Teilkapazitäten zu messen. Zuerst verbindet man Leiter 2 und 3 mit der Hülle und mißt die Kapazität des Leiters 1 gegen diese drei miteinander verbundenen Leiter; setzt man in der Formel für Q_1 die Potentiale V_2 und $V_3 = o$, so ergibt sich, daß man damit die Größe

$$K_{11} = C_1 + C_{12} + C_{13}$$

gemessen hat. Durch zyklische Vertauschung erhält man aus zwei weiteren Messungen:

$$K_{22} = C_2 + C_{12} + C_{23} \quad \text{und}$$
$$K_{33} = C_3 + C_{13} + C_{23}$$

Nunmehr verbinden wir Leiter 2 mit 3, und alle übrigen (in unserem Falle also nur Leiter 1) mit der Hülle. Die Kapazitätsmessung ergibt, wie die Ausrechnung von $Q_2 - Q_3$ lehrt: $k_1 = C_2 + C_3 + C_{12} + C_{13}$.

Analog findet man:

$$k_2 = C_3 + C_1 + C_{23} + C_{12}$$
$$k_3 = C_1 + C_2 + C_{13} + C_{23}$$

Die Auflösung dieser Gleichungen ergibt:

$$C_1 = \frac{1}{2}(k_2 + k_3 - K_{22} - K_{33})$$

und

$$C_{12} = \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22} - k_3)$$

und 4 analoge Gleichungen.

Literatur. ***Abraham***, *Theorie der Elektrizität. Leipzig 1912.* — ***Kaufmann***, *Magnetismus und Elektrizität, Braunschweig 1909.* — ***Orlich***, *Kapazität und Induktivität, Braunschweig 1909.* — ***Rein***, *Radiotelegraphisches Praktikum. Berlin 1912.*

E. Orlich.

Karbonatgesteine.

1. Allgemeines. Die vier der Menge nach wichtigsten Säuren der Erdrinde sind Kieselsäure, Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Die Gesteine der Erdrinde sind entstanden entweder aus dem Schmelzfluß — Eruptivgesteine —, oder auf wässerigem Wege — Sedimente —, oder durch Metamorphose aus Eruptiven oder Sedimenten — metamorphische Gesteine. Bei der Schmelztemperatur der Gesteine ist die Kieselsäure die stärkste Säure und bindet die Metalle in Form von, im wesentlichen wasserfreien, Silikaten. Nach Abkühlung der Eruptivgesteine unterliegen diese der Verwitterung unter dem Einfluß der Atmosphärilien, da werden die stärkeren Basen Fe, Mg, Ca, Na, K von der Kieselsäure getrennt und an Salz-, Schwefel- und Kohlensäure gebunden, bezw. das Eisen oxydiert und als Eisenhydroxyd abgeschieden. Nur das Aluminium bleibt in Form von Ton, einem Hydrat des Aluminiumsilikats an Kieselsäure gebunden. Nach dem chemischen Bestande ergeben sich also 4 Gruppen von Sedimenten:

1. Tongesteine, der Menge nach weit überwiegend und etwa 80% der Sedimente ausmachend. 2. Sandsteine, die Anhäufung kristallisierter freier Kieselsäure (Quarz) etwa 15% der Sedimente betragend. 3. Die Karbonatgesteine etwa 5% der Sedimente. 4. Salzgesteine. Die leicht löslichen Salze der Salz- und Schwefelsäure, die als

Gesteine in bezug auf ihre Menge keine Rolle spielen, weil weitaus der größte Teil gelöst im Meere enthalten ist. Mit dem Salz des Meeres könnte man die ganze Erde rundum 30 bis 40 m hoch bedecken.

Die Mengen der verschiedenen Sedimente sind von Clarke geschätzt worden, und die Schätzungen mögen im ganzen richtig sein. Nach Rechnungen desselben Forschers und anderer beträgt die Gesamtmächtigkeit der Sedimente etwa 1000 m rund um die Erde und davon mögen 50 bis 60 m Karbonatgesteine sein. Uebrigens schwanken die Schätzungen zwischen 50 und 150 m, je nach dem Umstand, von welchem die Berechnung ausgeht.

2. Die wichtigsten Karbonate. Die Kohlensäure der Karbonatgesteine ist nun gebunden an Calcium, Magnesium und Eisen, während die Salz- und Schwefelsäure gebunden sind erstlich an die Alkalien und weiterhin an Magnesium und Calcium.

Daraus ergibt sich, daß in den Karbonatgesteinen wesentlich 3 Moleküle vorkommen: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$. Diese treffen wir gesteinsbildend als folgende Mineralien:

1. Kalkspat $CaCO_3$ — I
2. Magnesit $MgCO_3$ ⎫
3. Eisenspat $FeCO_3$ ⎬ II
4. Braunspat $(Mg, Fe)CO_3$ ⎭
5. Dolomit $CaMgC_2O_6$ ⎫ III
6. Ankerit $Ca(Mg, Fe)C_2O_6$ ⎭

Diese Mineralien bilden, wie durch Klammern angedeutet, drei isomorphe Reihen. Jede Reihe bildet in sich Mischsalze, aber die verschiedenen Reihen mischen sich nicht.

Von dem kohlensauren Kalk gibt es noch zwei kristallisierte Modifikationen — Vaterit und Aragonit — die aber beide metastabil sind und zum Schlusse in die einzig stabile Modifikation den Kalkspat umgewandelt werden. Fossil kommt also nur Kalkspat vor. Vaterit ist in der Natur noch nicht beobachtet. Von der Vateritmodifikation, nicht aber von der des Aragonit, bestehen auch analoge Verbindungen des Magnesiums und Eisens. Diese sind untereinander vollkommen, mit dem Vaterit beschränkt mischbar (etwa bis zum Verhältnis $CaCO_3 : MgCO_3 = 1 : 1$).

Von allen drei Salzen gibt es noch gallertartige amorphe Formen, die in der Natur ebenfalls vorzukommen scheinen.

3. Einteilung der Karbonatgesteine. Nach dem Gesagten gliedern sich die Karbonatgesteine naturgemäß wie folgt: 1. Kalksteine, wesentlicher Bestandteil Kalkspat. 2. Dolomite, wesentlicher Bestandteil Dolomit oder Ankerit. 3. Spateisensteine, wesentlicher Bestandteil Eisenspat oder Braunspat. 4. Magnesite, wesentlicher Bestandteil Magnesit. Von diesen Gesteinen ist der Kalkstein weitaus am häufigsten, der Magnesit am seltensten. Uebergänge sind vorhanden zwischen Kalksteinen und Dolomiten einerseits und Kalksteinen und Spateisensteinen andererseits, auch solche zwischen Dolomiten und Spateisensteinen kommen vor, während Uebergänge zu den Magnesiten gänzlich fehlen. Magnesit ist zwar neben Dolomit, nicht aber neben Calcit beständig.

Daraus ergibt sich nun, daß die Abgrenzung zwischen Dolomit- und Kalkgesteinen unmöglich ist, und man wird einfach nach dem vorherrschenden Bestandteil entscheiden müssen.

Die Entstehung der hierher gehörigen Gesteine ist ganz verschiedenartig. Zwar unterliegt es keinem Zweifel, daß alle beteiligten Mineralien sich in der Natur aus entsprechenden Lösungen wahrscheinlich allgemein bei Kohlensäureüberdruck zu bilden vermögen, doch sind solche Vorgänge (abgesehen vom kohlensauren Kalk) nie in großem Maßstabe als gesteinsbildende realisiert. Auch die Organismen vermögen von diesen Karbonaten nur den Kalk mit unwesentlichen Beimengungen von Magnesium abzuscheiden. Es erscheint somit in der Natur nur das Calciumkarbonat als primäres Sediment in ausgedehntem Maßstabe. Die Entstehung von Dolomiten und Spateisensteinen ist meist auf diagenetische Umwandelungen des Kalkabsatzes zurückzuführen, und der Magnesit tritt überhaupt kaum gesteinsbildend auf und ist dann ein Verwitterungsprodukt von Serpentinen und Aehnlichem.

4. Kalksteine. Wenden wir uns also zunächst den Kalksteinen zu, so haben wir aus genetischen Rücksichten zwei Ordnungen zu unterscheiden, deren eine als minerogene zu bezeichnen ist und einer rein anorganischen Entstehung durch Ausfällen einer übersättigten Lösung entspricht. Die andere Ordnung umfaßt die organogenen Kalke, welche als Skelette und Schalen von Tieren (zoogen) und Pflanzen (phytogen) zur Abscheidung gelangt sind. Da unsere heutigen Gewässer nur sehr selten gesättigte Kalklösungen darstellen, so müssen organogene Kalke viel weiter verbreitet sein als minerogene. Dies mag in den ersten Phasen unserer Erdgeschichte vor Entstehung der Lebewesen vielleicht anders gewesen sein.

4a) Die minerogenen Kalksteine. Die minerogenen kalkigen Sedimente treten wesentlich als mehr lokale, wenig ausgebreitete Sedimente von allerdings oft erheblicher Mächtigkeit auf und sind beschränkt auf Quellen, Bäche, Seebecken, flache Binnenmeere und mehr oder minder abgeschlossene Meeresbuchten. Die organogenen Kalksedimente aber bedecken auch den Boden weltweiter Meere (Atlantik).

Die minerogene Abscheidung des Calciumkarbonats kann nun entweder erfolgen aus Lösungen des Bikarbonats, oder durch doppelte Umsetzung eines löslichen Karbonats (Ammonium-, Natriumkarbonat) mit einem löslichen Kalksalze (Gips). Sie kann erfolgen in der Kälte oder in der Wärme, aus sonst salzfreiem oder salzhaltigem Wasser, schnell oder langsam. Nach diesen Umständen richtet sich die Modifikation des Karbonats. Bei schneller Abscheidung, oder aus sonst salzreichem Wasser oder bei doppelter Umsetzung, oder bei erhöhter Temperatur bilden sich gewöhnlich die metastabilen Phasen Aragonit oder Vaterit, die aber natürlich im Laufe des Fossilisationsprozesses alle und stets in Kalkspat übergehen. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß in den meisten Fällen die erste Abscheidung in Form einer Gallerte erfolgt.

Zu den minerogenen Kalksteinen gehören: 1. Die Seekreide (Alm, Wiesenmergel). 2. Der Kalktuff (Travertin, Süßwasserkalk). 3. Sprudelstein und Erbsenstein. 4. Oolithe oder Rogensteine. 5. Die lithographischen Schiefer.

Die Seekreide ist ein äußerst feinkörniges, wahrscheinlich aus Calcit bestehendes, häufig mit Ton, Sand, Sapropel und Saprokoll vermischtes Sediment, das sich gerne in Mooren, Sümpfen und flachen Seen bildet. Es ist vermutlich aus Bikarbonat entstanden, dem durch Algen oder ähnliches wie beim folgenden Gestein, die halbgebundene Kohlensäure entzogen wurde.

Der Kalktuff (tophus = poröser Stein) manchmal fest und porös bis löcherig, wie Reisig aussehend, dann auch locker und sandähnlich. Er besteht aus Kalkspat und ist am heutigen oder früheren Rand von Kalkgebirgen oft in einer Mächtigkeit von mehr als 100 m dagegen meist geringer Horizontalverbreitung vorhanden. Es sind Absätze, die in einem gewissen Zusammenhang mit dem Pflanzenwachstum stehen, doch nicht so, daß der Kalk selbst an dem Kreislauf des Saftes der Pflanze teilgenommen hat. — Das kohlensäurehaltige Regenwasser dringt in das Kalkgebirge ein, löst Calciumkarbonat in Form von Bikarbonat auf. Am Gebirgsrande treten diese Gewässer wieder zutage, bilden nasse Stellen, Sümpfe, Seen, Quellbäche, in welchen sich reiches Pflanzenleben entwickelt. Die Pflanzen assimilieren nachgewiesenermaßen die halbgebundene Kohlensäure mit Vorliebe und bringen dadurch das Kalkkarbonat zur Abscheidung. Es setzt sich auf dem Körper der Pflanze selbst fest und bringt sie dadurch zum Absterben. Je nach Art der Vegetation bildet sich so entweder ein fester ästiger (größere Pflanzen) oder ein lockerer sandartiger Kalk (Algen).

Hier mag noch eine eigentümliche Art von Kalksinter Erwähnung finden, den Voltz von Sumatra mitgebracht hat. Es werden dort am Fuße von Kalkgebirgen weite Strecken dezimeterhoch von radialfaserig struierten Kalkgebilden bedeckt, welche in analoger Weise entstanden sind, wie der Kalktuff. Nur spielen hier die Pflanzen, wie es scheint, keine Rolle, sondern es werden einfach kleine Kalksteinchen von dem Karbonat umkrustet. Es entstehen dadurch zentimeterdicke sphärische Gebilde aus Kalkspat, denen vielleicht auch die fossilen sogenannten Riesenoolithe zuzurechnen sind.

Als Sprudelsteine und Erbsensteine (Pisolithe) bezeichnet man gewöhnlich nur Produkte heißer Quellen (Karlsbad). Die Sprudelsteine sind schalige, konzentrisch gebänderte, senkrecht zur Oberfläche faserige Uebergänge auf den Wänden und dem Boden des Wasserbeckens. Die Oberfläche ist rauh, höckerig und wulstig, so daß oft große Schalen abbrechen. Die Erbsensteine bestehen aus zusammengebackenen erbsenartigen weißen bis dunkelgelben, bis zentimetergroßen, konzentrischschaligen und radialfaserigen Sphärolithen. Die Zwischenräume zwischen den Erbsen sind von Sand oder auch von unregelmäßig struierter Kalkmasse erfüllt. Die Entstehung ist wie folgt zu erklären: Das heiße Wasser steht im Erdinnern unter Ueberdruck, darum ist das Calciumbikarbonat beständig. Beim Austreten der Quelle an die Luft tritt Druckverminderung ein, das Bikarbonat zersetzt sich und das Karbonat gelangt schnell, vermutlich in Gallertform teils auf Boden und Wänden, teils auf Sandkörnchen und Dampfbläschen zur Abscheidung. Eine periodische Aenderung in der chemischen Zusammensetzung der Lösung, vielleicht auch Diffusionserscheinungen in der gelartigen Masse bedingen die konzentrische Bänderung. Bei der Kristallisation tritt Faserbildung senkrecht zur Oberfläche ein. Das Material der Sprudelsteine und Erbsensteine ist Aragonit. Beim Fossilwerden erfolgt Umwandlung in Kalkspat.

Oolithe (Rogensteine wegen der Aehnlichkeit mit versteinertem Fischrogen) kommen rezent und fossil vor. Rezent z. B. im roten Meer, an der Küste von Florida, im großen Salzsee von Utah. Fossil bilden sie mehr oder minder mächtige Ablagerungen in fast allen Formationen, besonders aber im mittleren Jura (Oolithformation). Wir betrachten zuerst die rezenten Bildungen. Die Kügelchen sind den Pisolithen vergleichbar, radialfaserig, konzentrisch schalig, oft mit Einschlüssen von Sandkörnchen, Luftbläschen, Muschel- oder anderen Fossilfragmenten und bestehen soweit bis jetzt

untersucht aus Aragonit. Die Bildung vollzieht sich in salzreichen meist warmen Binnenseen und Meeresbuchten mit reichem organischem Leben. Da diese Meere arm an Calciumkarbonat sind, so muß sich dieses offenbar erst bilden. Man hat angenommen und experimentell erwiesen, daß die Organismen bei ihrer Verwesung Ammoniumkarbonat und Natriumkarbonat bilden und diese sich mit dem Calciumsulfat des Wassers umsetzen. Die Abscheidung erfolgt wahrscheinlich zunächst in Gelform. Die Gallerte setzt sich an andere Gegenstände an und kristallisiert in Fasern senkrecht zur Oberfläche. Die Kügelchen fallen dann nieder oder werden durch die Brandung an den Strand geworfen, durch Wind transportiert, manchmal zu Dünen aufgeschichtet. Durchtränkung mit Süßwasser (Fossilisation) bedingt Umwandelung in Kalkspat.

Die fossilen Rogensteine bestehen alle aus Kalkspat (oder wie wir später hören werden infolge von Umwandelung aus Dolomit oder Eisenspat), niemals aus Aragonit oder gar Vaterit. Sie sind entweder nur aus den Sphärolithen zusammengesetzt oder diese sind in ein kalkiges Bindemittel eingelagert, oder aber sie sind vermischt mit klastischem Material, mit Sand und Ton. Aber auch Teile kommen darin vor, welche vollkommene Analoga zum Sprudelstein darstellen. Die Beimengung klastischen Materials wie auch die nicht seltene Erscheinung von Diagonalschichtung weisen auf Entstehung aus flachem Wasser. Die Sphärolithe selbst sind manchmal noch vollkommen radialfaserig und konzentrisch schalig, öfters aber auch in körnige Aggregate von Kalkspat umgewandelt. Es kommt auch vor, daß die Oolithe ausgelaugt sind und nur noch das kalkige Zwischenmittel übrig ist, und so kommt es zur Bildung von Schaumkalken. Was nun deren Entstehung anlangt, so glauben wir, es sei durch Experimente erwiesen, daß sie eine rein minerogene sei, ähnlich wie es für die rezenten Gesteine oben ausgeführt wurde. Freilich gibt es auch noch einige Forscher, die die Ansicht vertreten, daß die Gesteine organogenen Ursprungs seien, indem die einen sie als Skelette von Stromatoporiden (Pflanzen), die anderen als Bildungen von Foraminiferen auffassen, während sie doch vielleicht nur die Unterlage zur Anheftung von Organismen aller Art boten oder jene einschlossen. Nicht aufgeklärt ist es bis jetzt auch noch, warum die einen Bildungen bei der Umwandelung in Kalkspat ihre Struktur beibehalten, die anderen nicht. Möglich ist es, daß die als Aragonit Gebildeten sich anders verhielten als die, welche in Form von Vaterit abgeschieden wurden, weil erstere bei der Umwandelung eine Volumvermehrung, letztere eine Volumverminderung erfuhren. Eine analoge Ursache mag die Auslaugung der Sphärolithe im Schaumkalk und die Erhaltung des Zwischenmittels haben.

Die lithographischen Schiefer gehören im wesentlichen dem oberen (weißen) Jura an, doch kommen ähnliche Kalksteine in anderen Formationen, z. B. im Muschelkalk vor. Es sind dickschiefrige, gelbe, außerordentlich reine und sehr gleichmäßig feinkörnige Kalke, die aus Kalkspat bestehen. Der Fossilgehalt verrät Landnähe, der Mangel an klastischem Material eigentlich Landferne, die vorzügliche Erhaltung der Fossilien ruhiges Wasser, das schnelle Absterben von Meerestieren, welche hineingeraten sind, brakisches oder Süßwasser. So kann man bei der Entstehung eigentlich nur an abgeschlossene, zeitweise vom Meere überflutete Becken denken, z. B. Atollseen im tropischen Klima mit starken Regengüssen, welche dem Wasser viel Calciumbikarbonat zuführten, das in Form eines feinen Kalkspatschlammes abgeschieden wurde. Eine endgültige Entscheidung könnte vielleicht eine genaue Paläogeographie des Verbreitungsgebietes liefern. Die Gleichmäßigkeit des Kornes spricht jedenfalls gegen eine Abscheidung in anderer als der Calcitform.

4b) Organogene Kalksteine. Neben diesen minerogenen Kalksteinen kommen nun noch andere organogener Natur vor und diese letzteren haben vom Paläozoikum bis auf unsere Tage eine größere Bedeutung als jene. Vielleicht ist dies in den vorpaläozoischen Meeren anders gewesen. Sie können unterschieden werden in solche zoogenen und andere phytogenen Ursprungs, und bauen sich im wesentlichen aus Skelett- und Schalenteilen jener Organismen auf. Der Kalk hat demnach an dem Blut- und Säftekreislauf der Organismen teilgenommen. Charakteristischer als die Einteilung in zoogene und phytogene Kalke ist vielleicht die in benthonische und planktonische. Die ersteren stammen von riffbauenden Pflanzen (Algen) und Tieren (Bryozoen, Korallen, Spongien) oder auch von bankbildenden Tieren (z. B. Austern). Sie sind ungeschichtet, durchgreifend gelagert und neigen sehr zur Dolomitisierung. Die planktonischen Kalke stammen von den im Meere durch die Strömungen hin- und hergetriebenen Tieren und Pflanzen. Unter jenen spielen die Foraminiferen die Hauptrolle. Sie setzen große Schichtenkomplexe fast ganz zusammen — Fusulinen-, Nummulitenkalk, weiße Schreibkreide usw. Doch kommen auch ganze Lagen von Schalen größerer Tiere vor — Terebratelkalk, Austernbänke, Schneckenkalk usw. Bei den Pflanzen sind es wesentlich Algen. Sie treten aber gegenüber den zoogenen Kalken

sehr zurück. Alle diese Kalke sind wohlgeschichtet. Sie sind alle Ablagerungen aus mäßig tiefem Meere. In der eigentlichen Tiefsee (z. B. im größten Teile des stillen Ozeans) gibt es keine kalkigen Sedimente, weil die Kalkteilchen in größeren Tiefen infolge des Kohlensäurereichtums und des herrschenden Ueberdruckes wieder aufgelöst werden, ehe sie den Boden erreichen.

Die Form, in welcher die Organismen den Kalk aufnehmen, ist zweierlei Art. In Ufernähe, in der Nähe von Flußmündungen findet das vom Festland zugeführte Calciumbikarbonat Verwendung. Fernab von der Küste müssen die Tiere den schwefelsauren Kalk des Meerwassers auf Karbonat verarbeiten. Die Mengen, welche alljährlich verarbeitet werden, sind natürlich sehr groß, denn nach Clarke werden dem Meere allein jährlich ca. eine Milliarde Tonnen kohlensaurer Kalk zugeführt, aber trotzdem wachsen die Kalklager des Meeres (Schlick) sehr langsam. So hat man berechnet, daß eine meterdicke Lage etwa $^1/_4$ Million Jahre zu ihrer Bildung bedarf.

Die Abscheidung des Kalkes von den Organismen erfolgt vermutlich zunächst in Gallertform und diese geht bald in kristallisierte Modifikationen über. So finden wir denn in den einen Organismen Kalkspat, in den anderen Aragonit. In denjenigen, die aus Kalkspat bestehen, findet sich häufig auch ein nicht unerheblicher einige Prozente betragender Gehalt an Magnesiumkarbonat. Ein Teil des Kalkspats der Kalksteine ist somit primär, ein anderer aus Aragonit hervorgegangen. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß lokal, besonders in litoralen Gebieten auch erhebliche Mengen von minerogenem Kalk beigemengt sind.

4c) Struktur. Chemischer und mineralogischer Bestand. Textur. Eine strukturelle Eigentümlichkeit aller Kalksteine, welche nicht als Kalkspat zum Absatz gelangt sind, ist die Ungleichmäßigkeit des Kornes und nicht seltene Auslaugungserscheinungen, die auf der verschiedenen Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen beruhen. Die Kalkspatindividuen sind meist xenomorph begrenzt.

Der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der Kalksteine brauchen wir nur noch wenige Werte zu widmen. Während küstenferne Kalke fast rein sind, höchstens etwas Magnesium, Eisen, Mangan in Form von Ankeriten oder aber als feste Lösung im Kalkspat enthalten, finden wir in Küstennähe gewöhnlich klastisches Material beigemengt. So haben wir denn tonige Kalke, die in Mergel, sandige Kalke, die in Sandsteine übergehen. Auch beigemischte amorphe Kieselsäure findet sich in den Kieselkalken, Bitumina in den Stinkkalken, Kohle im Anthrakonit, Glaukonit in den Grünkalken. Endlich enthalten viele Kalksteine eines oder mehrere der folgenden Mineralien, von denen die ersten fünf schon auf dem Meeresgrunde in Knollenform abgeschieden sein können: Manganknollen, Phosphorit, Feuerstein, Hornstein, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Baryt, Cölestin, Anhydrit, Gips, Feldspat.

Von texturellen Eigentümlichkeiten seien nur wenige erwähnt: Als Wellenkalke bezeichnet man solche mit wellenartiger Oberfläche, als Knotenkalke oder Nierenkalke solche in denen Ton und Kalk in wechselnden aber gleichsam zusammengeschobenen Lagen vorhanden sind. Wird aus den Letzteren der Kalk ausgelaugt, dann entstehen bienenwabenartig poröse Gesteine (Kramenzelkalk, weil in den Hohlräumen Ameisen wohnen). Auf Stylolithen, Nagelkalke, Tutenmergel (s. daselbst) sei hier nur mit dem Namen hingewiesen.

5. Die übrigen Karbonatgesteine. Allgemeines. Dolomite. Die übrigen Karbonatgesteine enthalten als wesentliche Bestandteile Dolomit, Eisenspat und Magnesit. Wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, daß diese Mineralien unter gewissen Bedingungen (Kohlensäureüberschuß, Ueberdruck, erhöhte Temperatur, Salzgehalt usw.) aus Lösungen unmittelbar zur Kristallisation gelangen können, so sind doch bei den gesteinsbildenden Vorgängen derartige Bedingungen nirgends in größerem Maßstab realisiert. Daraus folgt, daß wir diese Gesteine im allgemeinen nicht als primäre unveränderte Sedimente auffassen dürfen. Es kommt nun weiter hinzu, daß die Dolomite und Spateisensteine allenthalben in enger Beziehung zu Kalksteinen stehen, oft wolkenförmig, stockförmig, linsenartig darin auftreten und mit ihnen verfließen. Dadurch wird man auf eine genetische Beziehung zu den Kalksteinen hingewiesen. Endlich sind in letzter Zeit die Verhältnisse dieser Karbonate und ihre Beziehungen durch eine Reihe von Arbeiten experimentell genauer untersucht worden und es hat sich z. B. gezeigt, daß alle Modifikationen des kohlensauren Kalkes, am liebsten und schnellsten die instabilen, unter erhöhtem Druck und Temperatur durch Magnesiumbikarbonatlösung in Dolomit umgewandelt werden. Ueberschüssiger Kalk verbleibt als Kalkspat, überschüssiges Magnesiumkarbonat als Magnesit und nur in einem Stadium unvollständiger Einstellung des Gleichgewichtes sind Calcit, Dolomit und Magnesit nebeneinander vorhanden. So können wir nun nach diesen Erfahrungen sagen, daß Dolomite und Spateisensteine nie unmittelbare Sedi-

mente, sondern diagenetisch veränderte Kalksteine sind, deren Diagenese aber vielleicht öfters noch während der Sedimentation begonnen hat. Es sind demnach aber auch gewisse Kalke, welche mit Vorliebe dolomitisiert sind, so Riffkalke, Kalke in lakustren und litoralen Gebieten, in flachen Binnenmeeren und in der Umgebung der Salzlager. Gewöhnlich ist die Dolomitisierung noch nicht bis zum völligen Verschwinden des Kalkspates fortgeschritten, sie ist in einzelnen Lagen und an einzelnen Stellen stärker, an anderen schwächer. So kommt es, daß die chemische Zusammensetzung der Gesteine die verschiedensten Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia ergibt, weil es sich um mechanische Gemenge von Dolomit und Kalkspat handelt.

Darauf beruht nun auch das eigentümliche Aussehen mancher Dolomite, indem die leichter löslichen Partien von Kalkspat ausgelaugt werden und so eine poröse Struktur erzeugt wird (Rauchwacke, Kastendolomit, Zellendolomit). Auch die eigentümlichen Verwitterungsformen der Dolomitberge (z. B. in den Dolomiten der Alpen) hängen zum Teil damit, zum Teil allerdings auch mit der ursprünglich ungeschichteten Textur der Riffbildungen zusammen.

Nach dem, was wir oben gehört haben, treten nun Dolomite besonders gerne in folgenden Formen auf: Als Riffbildungen z. B. die Dolomitriffe Südtirols, die Bryozoenriffe Thüringens; als Gebilde in flachen Meeren z. B. die Wellendolomite des Muschelkalkes Schwabens, die Gipsdolomite des Röt in Thüringen; als Gebilde in stark salzhaltigen Gebieten, z. B. die die Zechsteinsalzlager begleitenden Dolomite und Dolomitmergel und vielfach die Rogensteine des Buntsandsteins. Endlich mögen noch Dolomitbildungen erwähnt werden, wie sie in Schlesien oder in Asturien vorkommen, wo sie mit Erzbildungen verknüpft sind.

Wenn wir nun auch im allgemeinen über die Entstehung oder Bildung des Dolomites im Klaren sind, ist dies noch keineswegs bezüglich der einzelnen Vorkommnisse der Fall. Die erste Frage ist auf die Herkunft des Magnesiumkarbonats gerichtet und es scheint da nicht fraglich zu sein, daß es in den meisten Fällen aus dem Meere stammt und ein Produkt der Fäulnisvorgänge ist, wie sie sich ja gerade in abgestorbenen oder absterbenden Riffbildungen oder in Faulschlammen vollziehen. Mit Hilfe des Ammoniumkarbonats werden die Magnesiumsalze des Meerwassers gefällt, die sich dann bei Gegenwart von viel Kohlensäure mit dem vorhanden kohlensauren Kalk zu Dolomit umsetzen. In anderen Fällen mag die Durchtränkung mit Salzlösungen später erfolgt sein und Kohlensäure nebst Ammonium oder Natrium fand sich im Gestein vor. Das kommt schließlich alles aufs Gleiche hinaus. Prinzipiell verschieden scheint aber die Dolomitisierung von Kalken durch Thermalwässer zu sein, weil dieser Dolomitisierung schließlich jeder beliebige Kalkstein verfallen kann. Eine solche Umwandelung ist wohl stets da anzunehmen, wo sich neben Dolomit Erze in größerer Menge vorfinden, wie z. B. Kupfer-, Blei- oder Zinkerze.

Ueber die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Dolomite haben wir dem Gesagten nicht mehr viel hinzuzufügen. Sie wird, abgesehen von der Veränderung des Verhältnisses, zwischen Kalk und Magnesia mit der der Kalksteine übereinstimmen. Nur dort wo der Magnesiumgehalt thermalen Ursprungs ist, die Dolomitisierung also von Spalten aus geschieht und am fossilen Gestein, werden noch eine Reihe neuer Mineralien wie die genannten Erze, wie Apatit u. a. aufzutreten vermögen.

In bezug auf die Struktur der Dolomite ist noch einmal darauf hinzuweisen, daß der Dolomit einmal im Gegensatz zum Kalkspat in Gesteinen fast stets in guten rhomboedrisch begrenzten Kristallen auftritt und dadurch nach Auslaugen des Kalkspates eine lockere zuckerkörnige Textur entsteht. Im übrigen finden wir die Strukturarten der Kalksteine wieder, so z. B. auch die Rogensteine, deren Sphärolithe teils unter Erhaltung der Struktur, teils ohne diese in Dolomit umgewandelt sind.

6. Spateisenstein. Die Spateisensteine treten in ganz analoger Weise auf wie die Dolomite. Es sind stockförmige bis wolkenartige, linsenförmige Einlagerungen im Kalkstein und sie bestehen im wesentlichen aus Eisenkarbonat, dem aber stets etwas Magnesium beigemischt ist, so daß man das Mineral als Braunspat bezeichnen muß. Andererseits kommt daneben Dolomit und Kalkspat oder auch Dolomit und Magnesit vor. Auch hier kann man solche unterscheiden bei denen Blei- und Zinkerze auch Kupfererze in größerer Menge mit dem Vorkommen verknüpft sind und andere bei denen dies nicht der Fall ist. Es finden sich derbe körnige Massen einerseits und sphärolithische den Rogensteinen vergleichbare andererseits. Die Entstehung ist noch nicht für alle Vorkommnisse geklärt. Wohl wird für die körnigen marmorähnlichen Gesteine an eine Umwandlung von Kalksteinen unter dem Einfluß eisenhaltiger Lösungen gedacht und es ist auch die Umwandelung von Oolithen aus einer Kalkmodifikation in solche aus Eisenspat durchaus wahrscheinlich, während ein primärer

Absatz ausgedehnter Spateisensteinschichten durchaus unwahrscheinlich ist, aber ob das zugeführte Eisensalz Ferrikarbonat oder Sulfat war, darüber fehlen zurzeit die Experimente. Einerseits scheint das erstere wahrscheinlicher, weil Eisenkarbonatlösungen auf der Erde häufiger sind und z. B. bei der Kaolinisierung der Feldspäte entstehen und andererseits spricht das Verschwinden des Kalkes mehr für Eisensulfatlösungen. Einen klaren Einblick wird man erst erlangen, wenn die Löslichkeitsverhältnisse von Calciumkarbonaten einerseits, Eisenspat und Calciumsulfat andererseits auf Grund exakter Bestimmungen miteinander verglichen werden können.

Vielfach sind die Eisensteine mit Ton gemengt (Toneisensteine) oder auch mit Kohle (Kohleneisensteine, Blakband). In den meisten Fällen sind sie in Eisenoxydhydrat umgewandelt, so besonders die Eisenoolithe (Minetten) der mittleren Juraformation.

7. Magnesit. Magnesit tritt eigentlich gesteinsbildend nicht auf. Er erscheint gewöhnlich als ein Verwitterungsprodukt von Serpentin und ähnlichen Gesteinen und ist begleitet von Dolomit. So findet man linsen- bis stockförmige Massen von gröberem oder feinerem Korn, welche häufig mit Kieselsäureabscheidungen vergesellschaftet sind.

8. Metamorphische Karbonatgesteine. Marmore. Alle die genannten Gesteine erfahren auch eine metamorphe Umwandelung, falls sie der Kontakt- oder Dynamometamorphose unterliegen. Die Kalksteine werden zu Marmoren (körnigen Kalken), die Dolomite zu körnigen Dolomiten.

Marmore werden im gewöhnlichen Leben alle Kalksteine genannt, die sich auszeichnen durch Politurfähigkeit und schöne Färbung, so z. B. der schwarze belgische Kohlenkalk (belgischer Granit) oder der gelbe Solnhofener Kalk oder der rote Untersberger Kalk usw. Dies sind aber in wissenschaftlichem Sinne keine Marmore. Marmor ist demnach nur ein metamorphischer Kalk, wie z. B. der von Carara, der von Laas, der pentelische Marmor, der Marmor von Auerbach an der Bergstraße usw. Der charakteristische Unterschied der Marmore von den Kalksteinen beruht zunächst in der Gleichmäßigkeit des Kornes, die durch die Metamorphose hervorgebracht wird; weiter im Verschwinden bituminöser Substanzen oder ihrer Umwandelung in Graphit, endlich in der Umkristallisation etwa vorhandener Silikate und Kieselsäure (Ton, Quarz usw.). Statt jener klastischen von uns früher erwähnten Bestandteile finden wir als Uebergemengteile im Marmor neben Quarz, Feldspäte, Granat, Vesuvian, Epidot, Wollastonit, Skapolith, Diopsid, Tremolit, Strahlstein, Pargasit, auch Korund, Titanit und Eisenglanz neben einer Anzahl seltener Mineralien. Auch glimmerreiche Kalke Cipolline und mit Serpentin gemengte Kalke Ophicalcite (Eozoon) kommen vor. Im übrigen wird die primäre Struktur und mit ihr eventuell vorhanden gewesene Fossilien mehr oder weniger, meist vollkommen zerstört und die gleichmäßigen Kalkspatkörner bilden ein xenomorphes Gemenge. Sie sind zumeist von massenhaften Zwillingslamellen (eine Folge des Druckes) durchsetzt.

Die körnigen Dolomite sind charakterisiert durch ihre sandige, zuckerkörnige Beschaffenheit und von den primären Dolomiten meist durch ihre Armut an Calcit unterschieden. Die zuckerkörnige Beschaffenheit hat ihren Grund in der Neigung des Dolomitminerals zu automorpher Ausbildung und in der Auslaugung des Calcits. Im übrigen gleichen die körnigen Dolomite den Marmoren, nur führen sie entsprechend ihrem chemischen Bestand öfters noch eine Anzahl anderer akzessorischer Mineralien, wie Olivin, Monticellit, Forsterit, Chondrotit, Brucit, Bronzit, Diaspor, Spinelle u. a. Manche körnige Dolomite, wie z. B. der vom Binnenthal in der Schweiz sind ausgezeichnet durch die reichliche Führung von Adular und vielen seltenen Sulfiden und Sulfosalzen, die vielleicht einer späteren Infiltration von Dämpfen in das poröse Gestein ihre Entstehung verdanken.

Die Spateisensteine werden, wie es scheint, durch die Metamorphose wenig verändert, wenn sie unzersetzt sind. Aus teilweise zersetzten, oxydierten Gesteinen aber scheint sich bei der Metamorphose unter Verlust der Kohlensäure Magneteisen zu bilden.

9. Verwendung. Ueber die Verwendung der besprochenen Gesteine bedarf es nur weniger Worte, weil sie meist allbekannt ist. Kalksteine und Marmore eignen sich zu Bausteinen um so mehr je weniger fremde Bestandteile sie enthalten und je poröser und fester sie sind. Tonige Kalksteine und Dolomite dienen zur Herstellung von Zement, reine Kalke zur Herstellung von gebranntem Kalk für die chemische Industrie (Chlorkalk). Die Solnhofener Kalkschiefer finden zu lithographischen Zwecken Verwendung. Aus dem sandartigen Kalktuff fertigt man Luftziegel (Drecksteine). Bunte politurfähige Kalksteine und Marmore dienen künstlerischen Zwecken. Dolomite verwendet man als Zuschlag in der Eisenhüttenindustrie, auch als Baustein. Spateisenstein ist in jeglicher Form bei hohem Eisengehalt ein gesuchtes Eisenerz. Magnesit dient zur Herstellung gebrannter Magnesia und feuerfester Steine und Tiegel.

10. Künstliche Marmordarstellung. Zum Schlusse mag noch angedeutet werden, daß man neuerdings aus einem Gemenge von Marmorpulver und gebranntem Kalk bei Gegenwart von Kohlensäure unter hohem Druck Marmorplatten künstlich herstellt, denen man jede beliebige Färbung geben kann.

Literatur. **F. Zirkel**, *Lehrbuch der Petrographie* 3. 2 *Aufl. Leipzig 1894.* — **H. Rosenbusch**, *Elemente der Gesteinslehre, 3. Aufl. Stuttgart 1910.* — **F. Rinne**, *Praktische Gesteinskunde, 3. Aufl. Hannover 1908.* — **E. Weinschenk**, *Allgemeine Gesteinskunde. Freiburg i. B. 1902.* — **G. Steinmann**, *Ueber Schalen- und Kalksteinbildung. Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. B.* 4, *288.* — **B. Lindemann**, *Ueber einige wichtige Vorkommnisse von körnigen Karbonatgesteinen. N. Jahrb. f. Min. usw. B. B.* 19, *1904.* — **G. Linck**, *Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. N. Jahrb. f. Min. usw. B. B.* 16, *1903.* — **L. Passarge**, *Die Kalkschlammablagerungen in den Seen von Lychen, Ukermark Jahrb. preuß. geol. Landesanst.* 22, *1901.* — **E. Kalkowsky**, *Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein. Ztschr. d. d. geol. Ges.* 60, *1908,* 68. — **G. Linck**, *Ueber die Bildung der Kalksteine. Naturw. Wochenschr. N. F.* 8, *1909,* 690. — **Derselbe**, *Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. Jenaische Ztschr. f. Naturw.* 45, *1909,* 268. — **K. Krech**, *Beitrag zur Kenntnis der oolithischen Gesteine des Muschelkalks um Jena. Jahrb. der preuß. geol. Landesanst.* 30, *1909.* — **F. Gaub**, *Die jurassischen Oolithe der schwäbischen Alb. Paläont. Abh. N. F.* 9, *1910.* — **F. Tućan**, *Die Kalksteine und Dolomite des kroat. Karstgebietes. Ann. geol. de la Peninsule balkanique* 4, *1911,* 610. — **Ed. Steidtmann**, *The Evolution of limestone and dolomite. Journ. of Geologie* 19, *1911, 323.* — **G. Linck**, *Ueber die Bildung der Karbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens. Dölter, Hdb. d. Min. Bd. I 1911.* — **M. Nahnsen**, *Ueber die Gesteine des norddeutschen Korallenooliths, insbesondere die Bildungsweise des Ooliths und Dolomits. N. Jahrb. B. B.* 35, *1913.* — **K. Grünberg**, *Beitrag zur Kenntnis der natürlichen kristallisierten Karbonate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans. Ztschr. f. anorg. Chem.* 80, *1913.* — **K. Spangenberg**, *Die künstliche Darstellung des Dolomits. Ztschr. f. Krist.* 52, *1913.*

G. Linck.

Karbonatgesteine.

Reaktionen zur Unterscheidung der Erdalkalikarbonate.

Zur Unterscheidung der am häufigsten vorkommenden und daher besonders wichtigen Karbonate, Kalkspat, Aragonit, Dolomit und Magnesit benutzt man einige besondere Reaktionen, da die gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse hierbei entweder ganz versagen oder doch nur umständlich anzuwenden sind.

1. Die Unterscheidung von Kalkspat und Dolomit (Magnesit). 1a) Verhalten gegen Säuren. Kalkspat und Dolomit werden von Säuren verschieden schnell angegriffen. Dolomit löst sich in stark verdünnter Salzsäure oder in Essigsäure in der Kälte nur als sehr feines Pulver; auf gröberes Pulver oder ganze Stücke wirkt die Säure kaum ein, während sich Kalkspat auch in größeren Stücken darin leicht löst. Betupft man ein Stück Kalkstein mit solcher Säure, so braust es stark auf, bei Dolomit tritt hingegen keine oder doch nur eine ganz schwache Kohlensäureentwickelung ein. Bei dolomitischen Kalksteinen kann man aus der Stärke des Aufbrausens beim Betupfen mit sehr verdünnter Salzsäure auf den mehr oder minder großen Gehalt an Dolomit schließen. Wird ein solcher Kalkstein als nicht zu feines Pulver in der Kälte mit verdünnter Essigsäure (0,5—1%) behandelt, so bleibt der Dolomit größtenteils ungelöst zurück und kann wenigstens annähernd quantitativ bestimmt werden (Vesterberg).

Aragonit verhält sich Säuren gegenüber wie Kalkspat, Magnesit wie Dolomit. In den Kalkskeletten mancher Tiere und Pflanzen kommt jedoch ein in Säuren leicht lösliches Magnesiumkarbonat vor, das in reinem Zustand bis jetzt noch nicht bekannt ist. Dieses kann natürlich in der angegebenen Weise weder erkannt, noch bestimmt werden.

1b) Reaktion von Linck. In Dünnschliffen lassen sich nach G. Linck Kalkspat und Dolomit leicht dadurch unterscheiden, daß man die Schliffe mit einer Ammoniumphosphat enthaltenden Essigsäure behandelt. Die Linck sche Lösung stellt man dar, indem man 20 ccm offizinelle Phosphorsäure (30%) mit Ammoniak schwach übersättigt und nach Zusatz von 30 ccm offizineller Essigsäure (25%) auf 100 ccm auffüllt. Läßt man den zu untersuchenden Schliff 24 Stunden in dieser Lösung liegen, so löst sich reines Calciumkarbonat völlig auf, während Kalke mit 12 bis 15% Magnesiumkarbonat kaum noch angegriffen werden.

1c) Reaktionen von Lemberg. Kalkspat und Dolomit unterscheiden sich ferner durch mehrere von J. Lemberg angegebene Reaktionen. Bei der ersten wird das grob gepulverte Mineral oder der Gesteinsschliff zunächst mit einer etwa 5prozentigen Eisenchloridlösung behandelt, vorsichtig mit

Wasser abgespült und dann mit Schwefelammonium übergossen. Da sich Kalkspat schon in der Kälte leicht mit Eisenchlorid umsetzt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, das durch Schwefelammonium in schwarzes Eisensulfid verwandelt wird, färbt er sich bei dieser Behandlung dunkel. Dolomit reagiert in der Kälte nur sehr langsam mit Eisenchlorid und wird daher durch das Schwefelammonium nur schwach grünlich gefärbt. Sind von vornherein größere Mengen von Eisenverbindungen im Gestein vorhanden, so ist die Reaktion natürlich nicht anwendbar.

Bei der zweiten Lembergschen Reaktion verwendet man statt Eisenchlorid eine mit Blauholz versetzte Lösung von Aluminiumchlorid. Zu einer Lösung von 1 Teil wasserfreiem Aluminiumchlorid in 15 Teilen Wasser wird soviel Blauholzextrakt zugegeben, bis sie undurchsichtig erscheint (etwa 20 bis 30 g des käuflichen Extraktes auf 1 l Lösung). Läßt man diese Lösung auf das grobgepulverte Mineral oder einen Schliff in der Kälte 5 bis 10 Minuten lang ruhig einwirken und spült dann vorsichtig mit Wasser ab, so erscheint Kalkspat durch oberflächlich abgelagerten Tonerdelack violett gefärbt, während Dolomit farblos bleibt.

Auch Silbernitrat gegenüber verhalten sich beide Mineralien verschieden. Schüttelt man das nicht zu feine Pulver etwa eine halbe Minute mit einigen Kubikzentimetern einer zehntelnormalen (1- bis 2 prozentigen) Silbernitratlösung, spült dann sogleich mit Wasser gut ab, gibt etwas Kaliumchromat- oder Kaliumbichromatlösung hinzu und spült wieder mit Wasser ab, so erscheint Kalkspat durch das aus dem zuerst entstandenen Silberkarbonat gebildete Silberchromat dunkelrot gefärbt, während Dolomit unverändert bleibt.

1d) Quantitative Bestimmung des Dolomitgehaltes dolomitischer Kalksteine nach Hinden. Die schnellere Umsetzung des Kalkspats mit Eisenchlorid läßt sich nach Fr. Hinden zu einer annähernd quantitativen Bestimmung des Ueberschusses an Calciumkarbonat in dolomitischen Kalken verwenden. 1 g feinstes Gesteinspulver wird mit 5 ccm einer 5 prozentigen Kaliumrhodanidlösung übergossen und unter tüchtigem Umschütteln aus einer Bürette so lange eine 10 prozentige Eisenchloridlösung zugegeben, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Eisenchloridlösung mit 7 bis 8 multipliziert ergibt den Ueberschuß an Calciumkarbonat in Prozenten, der Unterschied gegen 100 somit den Dolomitgehalt. Da sich Dolomit ebenfalls, wenn auch viel langsamer, mit Eisenchlorid umsetzt, fallen die Ergebnisse leicht zu hoch aus.

Mit Kupfersulfat reagiert Kalkspat ebenfalls sehr viel schneller als Dolomit. Kocht man 1 g feingepulverten Kalkspat mit 5 ccm einer 10 prozentigen Kupfersulfatlösung, so wird alles Kupfer ausgefällt. Das Filtrat wird daher durch Ammoniak nicht mehr blau gefärbt, während bei Anwendung von Dolomit eine sehr starke Blaufärbung eintritt.

1e) Verhalten zu Kupfernitrat. Wie W. Meigen und O. Mahler gezeigt haben, verhalten sich Kalkspat und Dolomit auch Kupfernitrat gegenüber sehr verschieden. Schüttelt man die feingepulverten Mineralien mit einer verdünnten Kupfernitratlösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich Kalkspat völlig auf, während Dolomit nur wenig angegriffen wird. Dieses Verhalten kann daher zur Trennung von Kalkspat und Dolomit in Gemischen z. B. in dolomitischen Kalksteinen dienen.

K. Spangenberg benutzt die gleiche Reaktion zur Unterscheidung von Kalkspat und Dolomit in Dünnschliffen. Der Schliff wird einige Minuten mit einer heißen Kupfernitratlösung behandelt und abgespült. Kalkspat erscheint dann durch das ausgefällte basische Kupferkarbonat im auffallenden Licht deutlich grün gefärbt, während Dolomit kaum eine Färbung erkennen läßt. Die Unterschiede werden noch deutlicher, wenn man den gut ausgewaschenen Schliff in eine Lösung von Ferrocyankalium legt, mit der sich das Kupferkarbonat zu dem viel stärker gefärbten, braunen Ferrocyankupfer umsetzt.

1f) Nachweis von Eisen in Karbonaten nach Krech und Heeger. Das Vorhandensein von Eisen in Karbonaten läßt sich nach K. Krech und W. Heeger dadurch leicht sichtbar machen, daß man die Karbonate mit einer verdünnten ($^1/_{10}$ normalen) Salzsäure behandelt, der man etwas Ferricyankalium zusetzt. Das durch die Salzsäure gelöste Eisen setzt sich sofort mit dem Ferricyankalium zu Turnbullschem Blau um, wodurch die eisenhaltigen Stellen mehr oder weniger stark blau gefärbt werden.

Da sowohl Kalkspat wie Dolomit fast stets geringe Mengen von Eisen enthalten, bei Kalkspat aber die Auflösung und daher auch die Fällung des blauen Farbstoffs sehr viel schneller vor sich geht als bei Dolomit, kann diese Reaktion in vielen Fällen auch zur Unterscheidung beider Mineralien verwendet werden.

Bei allen diesen Reaktionen handelt es sich nicht um eine verschiedene Reaktionsweise, sondern nur um verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit. Daher gibt auch Dolomit alle für Kalkspat angeführten Reaktionen, wenn er sehr fein gepulvert wird und die

Reagenzien lange genug einwirken. Es ist daher zweckmäßig, bei der Ausführung dieser Reaktionen die feinsten Teilchen vorher abzuschlämmen und nur Pulver von der Korngröße eines mäßig feinen Sandes zu benutzen.

Magnesit verhält sich bei allen Reaktionen ähnlich wie Dolomit, reagiert aber noch langsamer.

2. Unterscheidung von Kalkspat und Aragonit. 2a) Reaktionen von Meigen. Kalkspat und Aragonit lassen sich nach W. Meigen in folgender Weise unterscheiden. Feingepulverter Aragonit färbt sich beim Kochen mit einer 5 bis 10 prozentigen Lösung von Kobaltnitrat nach kurzer Zeit lila; Kalkspat bleibt zunächst unverändert und nimmt erst nach etwa 5 bis 10 Minuten dauerndem Kochen allmählich eine hellblaue Farbe an. Bei Gegenwart von Eisen sieht die Farbe mehr grünlich aus.

Auch durch ihr Verhalten gegen Ferrosulfat lassen sich beide Mineralien unterscheiden. Kalkspat fällt aus einer ziemlich konzentrierten Lösung von Eisenvitriol oder Mohrschem Salz nur das bereits oxydierte Eisen als gelben Niederschlag von Eisenhydroxyd. Aragonit gibt mit der gleichen Lösung nach kurzem Stehen einen tiefdunkelgrünen Niederschlag von Eisenhydroxyduloxyd.

Vaterit, Strontianit, Witherit verhalten sich wie Aragonit, Dolomit und Magnesit dagegen wie Kalkspat. Nach St. Kreutz geben überhaupt alle der rhombischen Reihe angehörigen oder doch nahestehenden Karbonate mit Kobaltnitrat die gleiche Reaktion wie Aragonit, während sich die der rhomboedrischen Reihe angehörenden Glieder wie Kalkspat verhalten.

2b) Reaktion von Thugutt. Da sich Aragonit mit Silbernitrat noch schneller umsetzt als Kalkspat, kann man nach St. Thugutt beide Mineralien auch dadurch unterscheiden, daß man das nicht zu feine Pulver eine halbe Minute mit einer sehr verdünnten ($^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ normalen) Silbernitratlösung schüttelt, mit Wasser abspült, Kaliumbichromat zugibt und wieder mit Wasser abspült. Aragonit ist danach durch Silberchromat stark rot gefärbt, während Kalkspat bei stark verdünnten Lösungen und nicht zu langer Einwirkung farblos bleibt oder doch nur schwach rosa aussieht.

Literatur. ***W. Meigen***, *Chemische Reaktionen zur Unterscheidung der Erdalkali-Karbonate. Handbuch der Mineralchemie, herausgegeben von C. Doelter. Dresden 1911. Bd.* **1**, *S. 108.* — ***G. Linck***, *Geognostisch-petrographische Beschreibung des Grauwackengebiets von Weiler bei Weißenburg. Dissertation. Straßburg i. E. 1884, S. 14.* — ***J. Lemberg***, *Zur mikroskopischen Untersuchung von Calcit, Dolomit und Predazzit. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellschaft* **39**, *S. 489 (1887) u.* **40**, *S. 357 (1888); Mikrochemische Untersuchungen einiger Mineralien. Ebenda* **44**, *S. 231 (1892).* — ***A. Vesterberg***, *Chemische Studien über Dolomit und Magnesit. Bull. of the geol. Institut. of Upsala* **5**, *S. 98 (1900).* — ***W. Meigen***, *Die Unterscheidung von Kalkspat und Aragonit auf chemischem Wege. Bericht über die Verhandl. des Oberrhein. geol. Vereins* **35**, *S. 31 (1902); Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Berichte d. naturf. Gesellschaft zu Freiburg i. Br.* **13**, *S. 40 (1902).* — ***Fr. Hinden***, *Neue Reaktionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit. Verhandl. d. naturf. Gesellschaft in Basel* **15**, *S. 201 (1903).* — ***O. Mahler***, *Ueber das chemische Verhalten von Dolomit und Kalkspat. Dissertation. Freiburg i. Br. 1906.* — ***St. Kreutz***, *Ueber die Reaktion von Meigen. Tschermaks mineralog. u. petrogr. Mitteilungen* **28**, *S. 487 (1909).* — ***St. Thugutt***, *Ueber chromatische Reaktionen auf Calcit und Aragonit. Kosmos (Radziszewski-Festband)* **35**, *S. 506 (1910).* — ***K. Spangenberg***, *Die künstliche Darstellung des Dolomits. Ztschr. f. Krist.* **52**, *S. 529 (1913).* — ***W. Heeger***, *Ueber die mikrochemische Untersuchung fein verteilter Karbonate im Gesteinsschliff. Zentralbl. f. Mineral. usw. 1913, S. 44.*

W. Meigen.

Karbonformation.

1. Allgemeines. 2. Petrographischer Charakter. Gebirgsbildung. 3. Paläontologischer Charakter. 4. Allgemeine Gliederung. 5. Verbreitung und spezielle Gliederung. 6. Nutzbare Mineralien und Gesteine.

1. Allgemeines. Unter der Karbonformation wird die vorletzte Formation des Paläozoikums verstanden, die das Devon zum Liegenden hat und deren Hangendes das Perm bildet. Ist auch die Ansicht der alten Geologen, die jeder Formation bestimmte, ihr eigentümliche Gesteine zuwiesen, längst als unhaltbar erkannt, so trägt doch das Karbon seinen Namen mit Recht; gegenüber seinem Steinkohlenreichtum spielt der anderer Formationen eine untergeordnete Rolle.

Der Name findet sich zuerst 1808 bei Omalius d'Halloy (terrain carbonifère); ihm folgte Conybeare 1822 (carboniferous system). So alt mithin auch die Kenntnis des Karbons schon ist, so hat sich doch über seine Abgrenzung eine Einstimmigkeit bis heute noch nicht ergeben. Es werden auf Grund der nahen petrographischen und faunistischen Verwandtschaft des Oberkarbons mit dem unteren Perm sowohl in seiner marinen Fazies wie auch in den Ablagerungen von kontinentalem Charakter

beide Formationen mitunter zusammengefaßt. Man spricht von einem Permokarbon, und besonders in Frankreich ist für beide Formationen dem Vorschlag Waagens zufolge die Bezeichnung „période anthracolithique" angenommen worden.

In mehrfacher Beziehung beansprucht die Karbonformation besonderes Interesse. Ihr Kohlenreichtum ist begründet in einer außerordentlichen Ueppigkeit und Mannigfaltigkeit der Flora. Zum erstenmal in der Geschichte der Erde tritt uns hier ein reiches Pflanzenleben entgegen, das wegen der Vorzüglichkeit der erhaltenen Reste eingehendere Studien ermöglicht. Auch die überaus reiche Fauna bietet in vielen Einzelpunkten Interesse, so z. B. in dem massenhaften Auftreten von Protozoen in den Fusulinen-Kalken und dem Nachweis von Amphibien, der hier zuerst mit Sicherheit geführt ist. Hierzu kommt eine Fülle von allgemein geologischen Vorgängen, die sich im Karbon abgespielt haben. Gewaltige Gebirge falteten sich damals auf und im Zusammenhang mit dieser Umgestaltung der Erdrinde stehen Ausbrüche von Eruptivgesteinen in großer Ausdehnung und Masse, Vorgänge, die das Karbon zu einer der bewegtesten und an geologischen Ereignissen reichsten Periode stempeln.

2. Petrographischer Charakter. Gebirgsbildung. Im Gegensatz zu der vorausgehenden Formation finden sich im Karbon mannigfaltige Gesteinstypen. Unter den klastischen Gesteinen tritt auch hier noch die „Grauwacke" auf, oft in Konglomerate übergehend. Weit häufiger finden sich reinere Sandsteine und Arkosen, zu denen sich Tonschiefer und Schiefertone namentlich im flözführenden Karbon in reichem Maße gesellen. Daneben treten karbonatische Gesteine in Form von Mergeln und Kalken in gewaltiger Menge auf und setzen stellenweise das Karbon allein bis zu einer Mächtigkeit von 4000 m zusammen. Im allgemeinen sind die Gesteine des Karbons nicht so sehr metamorphosierenden Vorgängen ausgesetzt gewesen, wie dies für die der älteren Formationen zumeist zutrifft.

Neben den sedimentären Ablagerungen nehmen die Eruptivgesteine wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Karbons. Die Granite der deutschen Mittelgebirge wie die Nordfrankreichs, Englands und Schottlands und anderer Gebiete sind vorwiegend oberkarbonischen Alters; sie sind zumeist als Lakkolithe aufzufassen, deren ursprünglich schützende Decke der Verwitterung anheimgefallen ist, so daß der eruptive Kern entblößt ist. In ihrer unmittelbaren Nähe hat sich der Einfluß des glutigen Magmas in einer weitgehenden Kontaktmetamorphose des Nachbargesteins geltend gemacht. Als Beispiel aus deutschen Gebirgen sei das überwiegend aus Granit bestehende Brocken-Massiv angeführt. Neben dem Granit mit seinen zahlreichen Varietäten treten auch Porphyre auf; von basischen Gesteinen kommen Porphyrite, Diabase und Melaphyre vor. In ihrer Verbreitung sind die Eruptivgesteine im wesentlichen an die Zonen umfassender gebirgsbildender Vorgänge gebunden.

In den gewaltigen Bewegungen der Erdkruste zur Karbonzeit haben wir nicht nur die Ursache für die Ausbrüche großer Magmen zu suchen; sie bedingen auch Aenderungen in der Verteilung von Meer und Festland, so daß wir in demselben Gebiet Ablagerungen aus der Tiefsee bis zu festländischen Sedimenten aufeinander folgen sehen. Diesen Vorgängen ist zum guten Teil auch der Kohlenreichtum zu verdanken. Wir finden diesen in Europa an eine Zone starker Faltung der Erdkruste gebunden, die Mitteleuropa durchzieht. Während in Nordengland, Irland, Schottland, Skandinavien und Rußland ein weites Gebiet im wesentlichen ungestört blieb, so daß sich konkordant Schicht auf Schicht ablagern konnte, sofern es überhaupt zu Ablagerungen kam, türmte sich in Mitteleuropa ein gewaltiges Gebirge auf, das zwei nach Süden offene Bogen bildete. Der westliche, nach dem Vorgang von E. Sueß „armorikanischer Bogen" genannt, umfaßte die südwestlichen Teile von Irland und England, die Bretagne und Normandie und stieß im französischen Zentralplateau in spitzem Winkel mit dem östlichen, „variscischen Bogen" zusammen, der sich vom Zentralplateau über den Wasgau, das Rheinische Schiefergebirge, den Harz und das Erzgebirge bis zu den Sudeten erstreckte. Die Verbreitung dieser, der sogenannten „karbonischen Faltung" erläutert das beigegebene Kärtchen, das auch besonders den durch die Faltung bedingten Zusammenhang der europäischen Mittelgebirge und die Verbreitung der Steinkohlenfelder verdeutlicht (Fig. 1). Die Dauer der Faltung war keineswegs überall gleich; schon im Devon machten sich Anzeichen beginnender tektonischer Bewegungen bemerkbar, aber zu einer lebhaften Tätigkeit kam es erst etwa in der Mitte des Oberkarbons. Während der Beginn gleichzeitig gewesen zu sein scheint, war die Intensität und das Ende der Faltung verschieden. In Schlesien und im Saargebiet z. B. war sie vor Beginn der Ablagerungen des Oberkarbons im wesentlichen beendet, während am Nordrand des Rheinischen Schiefergebirges noch die oberkarbonischen Sedimente mitgefaltet wurden.

Auch außerhalb des genannten Gebietes

fanden in Spanien und Nordafrika, in den Alpen und dem Balkan Faltungen statt; jedoch hat gerade in diesen Gebieten die tertiäre Faltung die karbonische zum größten Teil überdeckt, so daß die Zusammenhänge minder deutlich sind.

Ganz analog Europa findet sich in Zentralasien zwischen dem weiten sibirischen Flachland und der tertiären Faltungszone des Himalaya ein Band, das von Faltungen karbonischen Alters betroffen wurde. In Amerika macht sich der Einfluß karbonischer Störungen in der Auffaltung der Appalachen und einer größeren Meeresbedeckung vom mittleren Oberkarbon ab geltend.

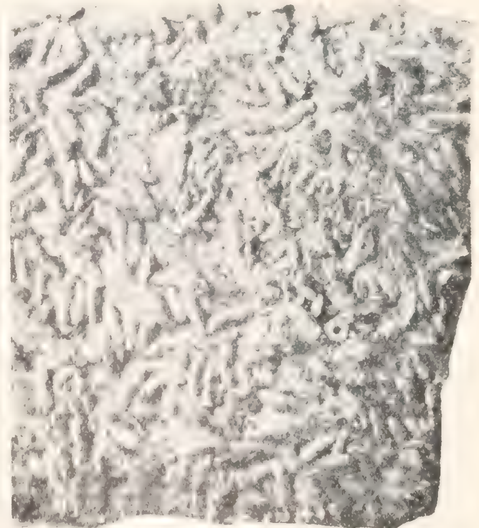


Fig. 1. Karbonische Faltung in Mitteleuropa. Nach Kayser Lehrbuch der Geologie II.

In ähnlicher gewaltiger Ausdehnung haben sich später nur noch im Tertiär gebirgsbildende Vorgänge wiederholt; wenn heute die karbonischen Gebirge weniger sinnfällig vor Augen treten, so liegt das an der großen Abtragung, der sie im Laufe der auf ihre Bildung folgenden Zeiträume unterworfen waren.

3. Paläontologischer Charakter. Die Fauna des Karbons steht in engem Zusammenhange mit der des Devons. Die hervorstechenden Unterschiede beziehen sich kaum auf das Auftreten von neuen Tierklassen, ja selbst die Gattungen bleiben vorwiegend dieselben, wenn sich auch erhebliche Aenderungen in dem Mengenverhältnis der vorkommenden Gruppen bemerkbar machen. So lassen manche, die für das vorausgehende Paläozoikum die bezeichnendsten Vertreter gestellt hatten, deutlich die Merkmale des Niederganges erkennen, während ein anderer Teil erst hier zu hoher Bedeutung und zur Hauptentwicklung gelangt. Mit dem nachfolgenden Perm zeigen viele Gruppen enge Gemeinschaft, was als Grund für eine Zusammenfassung beider Formationen angeführt worden ist.

Unter den Protozoen gewinnen die Foraminiferen zum erstenmal in der Geschichte der Lebewesen durch eine Fülle großer Arten bestimmenden Einfluß auf die Zusammensetzung der Fauna. Die Fusulinenkalke des Oberkarbons werden fast vollständig von ihnen aufgebaut; nur im Tertiär haben wir in den Nummulitenkalken


Fig. 2. Fusulinenkalk. Nach Haug.

ein Analogon für diese Bildungen. Es sind vor allem die vielkammerigen Arten der Gattungen Fusulina (Fig. 2), Schwagerina u. a., neben denen jedoch auch einfach gebaute Formen aus den Familien der Lageniden und Textularien vorkommen. Sämtliche gehören zu der Abteilung der Perforata, sind also mit poröser Schale zum Austritt des Plasmas versehen.

Daneben treten Radiolarien als meist allein erhaltene Reste in Kieselschiefern des Kulms auf. Sie sind hier wie stets an Ablagerungen aus tieferem Meer gebunden.

Die Spongien sind zwar sehr spärlich vorhanden, doch hat Hinde im irischen Kohlenkalk Vertreter aller wichtigeren Ordnungen nachgewiesen, so von Kieselschwämmen Axinella, Doryderma, Asteractinella, von Kalkschwämmen Peronidella.

Von Korallen sind ebenso wie in den beiden vorausgehenden Formationen nur Tetracorallier und Tabulaten vorhanden. Ihnen kommt insofern Bedeutung zu, als man sie namentlich in England als Leitfossilien herangezogen hat. Von den Tetracoralliern finden sich Vertreter in den Gattungen: Cyathaxonia, Zaphrentis (Fig. 3), Amplexus, Menophyllum, Cyathophyllum, Lithostrotion, Lonsdaleia. Von Tabulaten sind Favosites und Alveolites selten geworden bezw. ganz verschwunden; an ihrer Stelle weisen Michelinia, Chaetetes, Syringopora, Cladochonus und Palaeacis weitere Verbreitung auf.

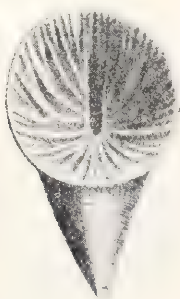


Fig. 3. Zaphrentis cornu copiae E.-H. Ansicht von oben.

Die Hydrozoen besitzen wie im Devon, so auch im Karbon Vertreter in den Stromatoporiden.

Den Höhepunkt ihrer Entwicklung erreicht im Karbon eine Klasse der Echinodermen, die Crinoiden. Wie im übrigen Paläozoikum finden sich auch hier nur Inarticulaten. Eine Reihe bekannter Formen des Devons sind verschwunden, so Haplocrinus, Cupressocrinus, Melocrinus. Auf das Karbon beschränkt sind nur die Gattung Allagecrinus sowie einige Untergattungen von Poteriocrinus (Fig. 4).

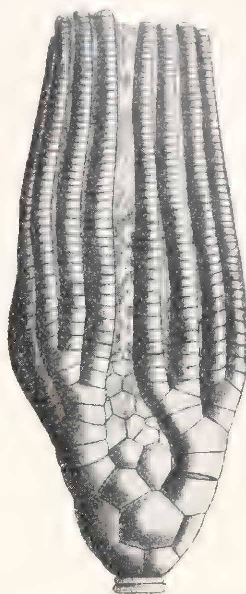


Fig. 4. Poteriocrinus (Scaphiocrinus) multiplex Trautsch.

Im übrigen kommt eine Menge schöner Formen der folgenden Gattungen vor: Symbathocrinus, Poteriocrinus, Lophocrinus, Stemmatocrinus, Platycrinus, Actinocrinus, Taxocrinus.

Von den nächsten Verwandten der Crinoiden sterben die Cystoideen mit der Gattung Agelacrinites im Kohlenkalk aus, während die Blastoideen erst hier zu reicher Blüte gelangen, um freilich im Perm ebenfalls vollständig zu erlöschen. Neben der wichtigsten Gattung Pentremites (Fig. 5) sind

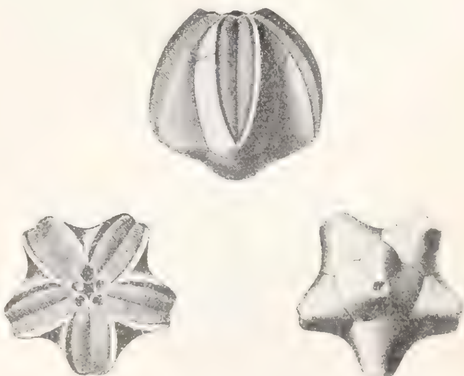


Fig. 5. Pentremites sulcatus F. Roem.

noch erwähnenswert: Codaster, Orophocrinus, Mesoblastus, Granatocrinus.

Die noch übrigen Gruppen der Echinodermen spielen eine geringe Rolle. Die Ophiuriden besitzen im Unterkarbon Nordamerikas und Rußlands in Onychaster einen Vertreter, von den Asteriden ist ebenfalls nur eine Gattung, Archasterias, bekannt. Die Echiniden sind nur durch Gattungen der Palechiniden vertreten, einer Gruppe, in der die konstante Zahl von 20 Täfelchenreihen noch nicht auftritt. Es gehört hierher Palaëchinus, Melonites, Archaeocidaris. Als Reste von Holothurien werden im Kohlenkalk Englands vorkommende vereinzelte Kalkkörperchen gedeutet.

Aus dem Reich der Würmer sind neben Kriechspuren nur schalentragende Anneliden (Spirorbis) bekannt.

Von Bryozoen sind bereits einige Gattungen der erst im Perm zur Hauptverbreitung gelangenden Fenestelliden (Fenestella, Archimedipora) und Acanthocladien (Syncladia, Goniocladia) vertreten.

Die Brachiopoden haben an Zahl der Individuen wohl wenig eingebüßt, doch ist der Formenreichtum der vorausgehenden Perioden durch das Verschwinden zahlreicher Gattungen erheblich gemindert. Auch hier macht sich schon deutlich die Tendenz nach Abnahme der für das Paläozoikum charakteristischen Fauna geltend. Von den bereits bei Beginn des Karbons erloschenen Gattungen seien nur erwähnt: Stropheodonta, Tropidoleptus, Productella, Atrypa, Uncites, Retzia, Merista, Pentamerus, Stringocephalus, Rensselaeria. Von Inarticulaten besitzen die nahezu gleichmäßig durch alle Formationen durchgehenden Disciniden, Craniiden und Linguliden auch im Karbon ihre Vertreter. Von den Articulaten fehlen nicht die Rhynchonelliden (Liorhynchus, Rhynchopora) und Terebratuliden (hier zuerst die echte Terebratula). Die beherrschende Rolle ist jedoch den Spiriferiden und Productiden zuzuweisen. Jene besitzen in verschiedenen Gattungen wichtige Vertreter: Cyrtina, Syringothyris, Spiriferina, Spirifer striatus (Fig. 6), tornacensis u. a. aus dem Kohlenkalk, fasciger, mosquensis u. a. aus dem Fusulinenkalk). Noch wichtiger freilich wegen der Fülle der Formen und der weltweiten Verbreitung selbst einzelner Arten ist die Gattung Productus (semireticulatus, giganteus (Fig. 7), corrugatus); von verwandten Gattungen ist zu nennen: Chonetes, Aulosteges und Aulacorhynchus. Die Strophomeniden sind durch Leptaena, Orthothetes, Derbyia, Streptorhynchus und Meekella vertreten, von denen die drei letzten im Karbon erst neu hinzukommen. Die Orthiden liefern u. a. als neue Gattung Enteles (Fig. 8). Zu nennen sind schließlich noch: Camarophoria (als Verwandte des ausgestorbenen Pentamerus) und Spirigera (= Athyris). Von besonderer Bedeutung ist, daß im Oberkarbon einige der genannten Arten neu auftreten und bezeichnende Formen abgeben, wie Enteles (Fig. 8), Meekella, Aulosteges.



Fig. 6. Spirifer striatus Sow.

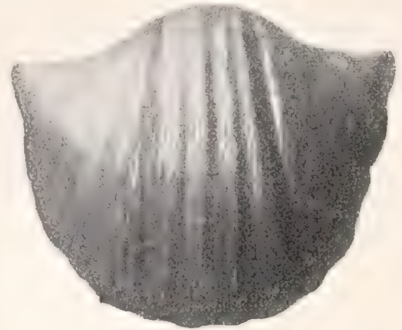


Fig. 7. Productus giganteus Sow.

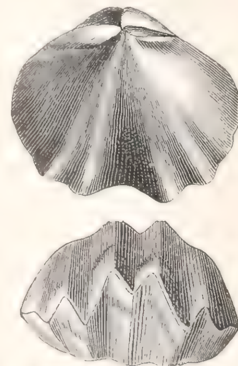


Fig. 8. Enteles Lamarcki Fisch.

Die Lamellibranchiaten zeigen hier wie meist einen großen Formenreichtum, jedoch kommt selten einer Form stratigraphische Bedeutung zu. Von den Avicu-

liden gewinnen neben Avicula selbst Posidonomya (wichtige Form P. Becheri Fig. 9) und Aviculopecten (Untergattung Crenipecten) sowie Myalina Bedeutung. Als Vorläufer von Pecten treten Streplopteria und Chlamys neu auf, von den Pinniden Aviculopinna. Von



Fig. 9. Posidonomya Becheri Bronn.

Taxodonten finden sich auch hier Vertreter der langlebigen Genera: Ctenodonta, Nucula, Leda; Macrodon erreicht im Kohlenkalk den Höhepunkt seiner Entwickelung, Carbonarca bildet den Vorläufer der Arciden. Von anderen Familien sind zu nennen: Pleurophorus, Modiola, Myophoria, Cardiomorpha, Conocardium; neu treten noch auf Myoconcha und Allorisma und auf das Karbon ganz beschränkt bleiben Protoschizodus, Sanguinolites; einige verschwinden während des Karbons, z. T. nachdem sie die Faunenzusammensetzung wesentlich bestimmt haben: Edmondia, Clinopistha, Cypricardella, Cypricardinia, Goniophora. Eine wichtige Rolle spielen schließlich einige, zumeist als Süßwasserformen betrachtete Genera, deren Vorläufer echte Meeres- bezw. Brackwassertiere gewesen sein sollen; sie treten im Oberkarbon in den Schichten zwischen den Kohlenflözen oft massenhaft auf: Carbonicola, Anthracomya, Najadites.

Die Scaphopoden besitzen in Dentalium auch im Karbon Vertreter; die Placophoren erlangen hier eine verhältnismäßige Formenfülle: Gryphochiton, Rhombichiton, Pterochiton u. a.

Die Gastropoden entwickeln in einer Reihe von Gattungen im Karbon einen beträchtlichen Formenreichtum. Zu nennen ist zunächst Porcellia und Bellerophon mit seinen Untergattungen Cyrtolites und Euphemus, während die weitmündigen Formen wie Salpingostoma und Trematonotus bereits erloschen sind; ferner die Familie der Euomphaliden, mit Straparollus (Fig. 10), Platyschisma, Phanerotinus, Philoxene und Euomphalus s. str. Dazu kommen in großer Menge Pleurotomaria, Murchisonia, Turbo, Trochus, Macrochilina, Loxonema, Naticopsis. Auch die Capuliden sind durch Orthonychia, Pileopsis, Platyceras reich vertreten. Von Bedeutung ist noch, daß Fissurella und Emarginula

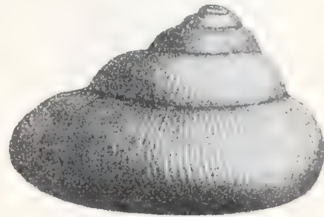


Fig. 10. Euomphalus (Straparollus) Dionysii Bronn.

hier zuerst erscheinen und daß in der Gattung Actaeonia die ersten Vertreter der Opisthobranchier auftreten. Schließlich kommen im Karbon die ersten Lungenschnecken auf, von denen Palaeorbis als Verwandte der Limnaeen, Dendropupa und Anthracopupa als Vorläufer der Gattung Pupa aufzufassen sind.

Bemerkenswert ist endlich, daß die im älteren Paläozoikum bisweilen massenhaft erscheinenden Conularien und Tentaculiten nebst ihren Verwandten im Karbon bedeutungslos geworden sind.

Die noch zu besprechende Gruppe der Mollusken, die Cephalopoden, besitzen wie auch früher den Charakter von Leit- und Zonenfossilien. Die Nautiloideen, die besonders im Silur zu großer Formenfülle gelangt waren, haben nicht mehr diese Bedeutung. Immerhin sind sie noch reichlich in den Gattungen Orthoceras s. str. (scalare (Fig. 11) im Kulm), Cyrtoceras, Gomphoceras vertreten. Mehr als in den vorhergehenden Formationen tritt Nautilus selbst in den Vordergrund, sowohl in einigen verwandten Gattungen wie Gyroceras, als besonders in den eigenen Untergattungen. Darunter treten die Formen mit Spiralkanten und mit durchbohrtem Zentrum (Nautili imperfecti) hervor, wie z. B. Temnochilus und Trematodiscus.

Von den Ammonoideen besaßen noch im Devon asellate Goniatiten die führende Rolle; an ihrer Stelle treten latisellate Formen mehr hervor; Hand in Hand damit geht ein Bestreben zu mannigfaltigerer Ausgestaltung der Sutur. Von den Aphyllitinen geht nur Bactrites ins Unterkarbon hinauf, während

die Chiloceraten in Brancoceras (Br. rotatorium Kon.) Vertreter besitzen. Erst im Unterkarbon erscheinen echte Pro-



Fig. 11. Orthoceras scalare Goldf.

lecaniten (Pr. Henslowi Sow.). Wichtige Formen liefert das Genus Glyphioceras (im Unterkarbon: Gl. sphaericum (Fig. 12),

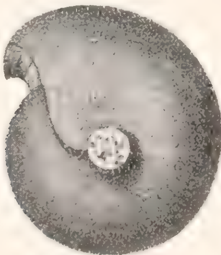


Fig. 12. Glyphioceras sphaericum de Haan.



Fig. 13. Pronorites mixolobus Phill.

crenistria, im Oberkarbon: diadema), sowie die verwandten Gattungen Gastrioceras (G. Listeri) und Pericyclus. Ferner besitzt Pronorites in mehreren Arten Bedeutung, von denen nur Pr. mixolobus (Fig. 13) aus dem Kulm erwähnt sei. Als Vorläufer der Ceratiten hat man das in Nordamerika auftretende Genus Prodromites gedeutet.

Von den Arthropoden bieten zunächst die Crustaceen einiges Bemerkenswerte. Der Kohlenkalk birgt lokal zahllose Ostracoden-Schälchen, die sich um die Gattung Cypridina gruppieren; die älteste Süßwasserform (Palaeocypris) findet sich im Oberkarbon von St. Etienne. Zu den Phyllopoden gehört die Gattung Leaia. Die reiche Entwickelung, die die Trilobiten im Silur, weniger im Devon aufzuweisen hatten, findet im Karbon ihr Ende: Phacops stirbt bereits im ältesten Karbon aus; im übrigen vertreten nur noch Phillipsia (Fig. 14) und Griffithides diese für das Paläozoikum charakteristische Tiergruppe.

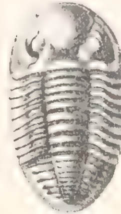


Fig. 14.

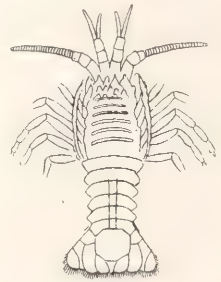


Fig. 15.

Fig. 14. Phillipsia derbyensis de Kon.
Fig. 15. Anthrapalaemon gracilis Meek und Worthen.

Von den übrigen Crustaceen sind nur vereinzelt Reste bekannt; so von Phyllocariden, die bereits im Silur auftretende Gattung Ceratiocaris; von den Süßwasserbewohnenden Syncariden Palaeocaris (Amerika), Gasocaris (Böhmen) und Praeanaspides (England). Zu den Schizopoden werden Carangopsis, Pygocephalus und Anthrapalaemon (Fig. 15) gestellt, Formen, die in England, Schottland oder Nordamerika gefunden worden sind. Die Isopoden sind durch Arthropleura vertreten, während die Zurechnung des Bostrichopus zu den Amphipoden zweifelhaft bleibt; zu den Krabben soll Brachypyge gehören.

Erwähnt werden muß auch das Vorkommen von Xiphosuren aus den Gattungen Belinurus, Prestwichia und Protolimulus.

Auch die zweite große Gruppe der Gliedertiere, die Tracheaten, sind uns aus dem Karbon in größerer Zahl bekannt; ihre Erklärung findet diese Tatsache in der Bildung größerer Süßwasserablagerungen, die günstige Erhaltungsbedingungen boten.

Zu den Myriopoden gehören u. a. Palaeocampa, Euphoberia, Anthracojulus; zu den Arachnoideen: Eoscorpius, Eophrynus, Anthracomartus u. a. Von den zahlreichen Insektengattungen seien nur erwähnt: Titanophasma, Polioptenus, Lithomantis, Propteticus und Phylloblatta.

Wie in den voraufgehenden Formationen liefern auch noch im Karbon die Fische die meisten Wirbeltierreste. Die Placodermen mit ihrem gepanzerten Hautskelett, die im Silur und Devon eine reiche Entwickelung erfahren hatten, sind ausgestorben. Die meisten Formen weisen die Elasmobranchier auf. So erscheinen die Pleuracanthiden gleich mit mehreren Gattungen (Pleuracanthus, Anodontacanthus, Chondrenchelys), von denen sich allerdings einige nur auf isolierte Zähne oder Stacheln gründen. Seit dem Oberdevon sind die Cladodontiden mit heterocerker Schwanzflosse bekannt; neben der Hauptgattung sind auch hier auf einzelne Skelettelemente Untergattungen aufgestellt worden. Die Acanthodier mit stachelbewehrter Brustflosse sind im Karbon Schottlands und Böhmens gefunden worden. Eine reiche Entwickelung erfuhren die eigentlichen Selachier; allerdings gründen sich auch hier zahlreiche Genera lediglich auf Zähne und Flossenstacheln, besonders in der als Ichthyodorylithen (Fig. 16) zusammengefaßten Gruppe, wie auch bei den Hybodontiden (Orodus), Edestiden, Cochliodontiden und Petalodontiden (Petalodus). Unter den mit Lungen ausgestatteten Dipnoern werden die im Devon bekannten Dipteriden von den Ctenodontiden abgelöst. In absteigender Entwickelung befinden sich die Crossopterygier, von denen die Familie der Rhizodontiden (Rhizodus, Strepsodus) die Vorherrschaft behauptet. Schließlich gewinnen die bereits im Devon vorhandenen heterocerken Ganoiden wachsende Bedeutung (Elonichthys, Acrolepis, Eurylepis, Eurynotus, Cheirodus, Platysomus), deren Hauptentwickelung in Deutschland in die Zeit des Kupferschiefers zu fallen scheint.

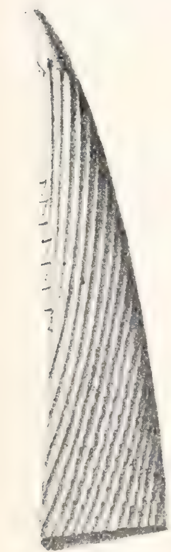


Fig. 16. Ichthyodorylith (Gyracanthus obliquus M'Coy).

Ganz besondere Beachtung verdienen die im Karbon zuerst und zwar gleich in erheblicher Zahl auftretenden Amphibien. Alle gehören der primitiven Ordnung der Stegocephalen, den sogenannten Panzerlurchen an. Im Aussehen krokodilähnlich bieten sie durch manchen primitiven Charakter ihres Skeletts, wie z. B. das Vorhandensein von Chordaresten und amphicölen Wirbeln, besonderes Interesse in entwickelungsgeschichtlicher Beziehung. Viele erscheinen zuerst in der Nürschaner Gaskohle Böhmens, deren Zurechnung zum Karbon von vielen Forschern bestritten wird. Läßt man diese außer acht, so bleibt dennoch eine Reihe von für das Karbon wichtigen Gattungen übrig: Micrerpeton, Hylonomus, Odonterpeton, Urocordylus, Keraterpeton, Lepterpeton (Fig. 17), Dolichosoma, Anthracosaurus, Loxomma u. a. m. Schon im Oberdevon sind Fußspuren bekannt, die wohl von Stegocephalen herrühren; die ersten sicher hierher zu rechnenden Reste gehören jedoch dem Karbon an. Die Stego-

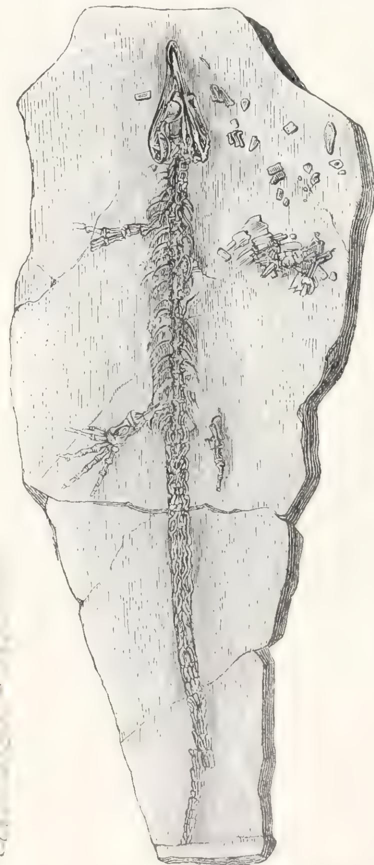


Fig. 17. Lepterpeton Dobbsii Huxl.

cephalen sind charakteristische Bewohner des süßen und brackischen Wassers und des Festlandes im späteren Paläzoikum. Neben sehr zierlichen Formen liefern sie auch die größten bekannten Amphibien. Reste kleinerer Formen finden sich vorzugsweise in fossilen Hölzern, woraus zu schließen ist, daß die Tiere gern in hohlen Baumstämmen gehaust haben.

Im obersten Karbon treten auch die ersten Reptilien auf. Immerhin ist das Alter dieser zu den Theromorphen gehörenden Reste, sei es wegen der Unsicherheit in der Horizontierung der einschließenden Ablagerungen, sei es wegen der unvollständigen Erhaltung, doch noch wenig gesichert. Zu den Cotylosauriern wird die in Nordamerika vorkommende Gattung Diadectes gerechnet, zu den Pelycosauriern Naosaurus aus der Grenzschicht von Kounova in Böhmen. Der Beginn einer reicheren Entwickelung der Reptilien fällt in die nächste Formation.

Eine der Fauna gegenüber vergleichsweise ungleich hohe Bedeutung gewinnt die Flora des Karbons. Während in den vorausgegangenen Formationen sich nur gelegentlich Andeutungen einer reicheren Vegetation zu erkennen gaben, tritt jetzt erst begünstigt durch die große Ausdehnung kontinentaler Fazies ein üppiges Pflanzenleben auf, das gut erhaltene Reste liefern konnte. Aus dieser Tatsache darf nicht der Schluß gezogen werden, daß die Pflanzen sich erst viel später als die Tiere entwickelt hätten; mit Gothan (vgl. den Artikel „Paläobotanik") müssen wir vielmehr annehmen, daß ihre Entwickelung der der Tiere stetig vorausging; zumeist die Ungunst der Ablagerungsverhältnisse setzt uns außerstande, von der Vegetation des älteren Paläozoikums eine klare Vorstellung zu gewinnen.

Die Algen besitzen im Karbon einige Vertreter, die einen wesentlichen Bestandteil der Bogheadkohle bilden; hierher sind Reinschia und Pila zu rechnen, Formen, die den lebenden Chlorophyceen nahestehen.

Pilze hat z. B. Oliver aus Steinkohlenhölzern beschrieben, in denen noch die Reste der Hyphen erkennbar waren.

Moose sind sehr unsicher bekannt; Reste von Lebermoosen sollen im Unterkarbon vorkommen, doch bleibt ihre Deutung mehr oder weniger zweifelhaft.

Neben diesen hinsichtlich der Verbreitung bedeutungslosen Gruppen schwellen die Farne (im weitesten Sinne) zu erheblicher Menge und Mannigfaltigkeit an. Ihre Systematik harrt noch der völligen Aufklärung. Hier sei nur erwähnt, daß die ursprünglich von Brongniart unter dem Namen „Filices" verstandene Gruppe fossiler Pflanzen in zwei Abteilungen zerlegt wird: die stets „sterilen Farnreste" (Cycadofilices und Pteridospermen) stehen den Gymnospermen nahe, während heute unter den eigentlichen Filices die als „fertile" Reste bekannten Formen zusammengefaßt werden. (Näheres vgl. den Artikel „Paläobotanik".)

Hier sind zunächst unabhängig von ihrer Zurechnung zu dieser oder jener Abteilung, also nach dem alten System, die wichtigsten Typen angeführt:

I. Archaeopteriden mit ziemlich großen, am Grunde verschmälerten Fiederchen letzter Ordnung; diese mit fächerförmiger Nervatur: Sphenopteridium, Adiantites Rhacopteris u. a. Diese Gruppe geht nicht über das tiefste Oberkarbon hinauf.

II. Sphenopteriden (kleine rundliche ovale bis keilförmige, am Grunde verschmälerte Fiederchen mit deutlicher Mittelader): Sphenopteris (Fig. 18), Alloiopteris, Rhodea, Palmatopteris, Diplotmema, Mariopteris.



Fig. 18. Sphenopteris Bäumleri Andreae.

III. Pecopteriden (breit ansitzende, fiedrig, maschig oder fächerförmig geaderte Fiederchen): Pecopteris, Alethopteris, Odontopteris, Callipteridium, Lonchopteris (Fig. 19). Diese Gruppe besitzt bereits eine reiche Entwickelung im mittleren Oberkarbon; im oberen erlangt sie ihre Hauptblüte.



Fig. 19. Lonchopteris rugosa Brgt.

IV. Neuropteriden (zungenförmige, nur mit einem kleinen Stück ansitzende Fiederchen): Neuropteris (Fig. 20) mit fiedriger Aderung und Linopteris mit Maschenaderung.

Daneben hat man für die mit Sporangien bekannten echten Farne besondere Gattungen aufgestellt, von denen sich ein Teil mit einigen der oben angeführten deckt; man unterscheidet: Renaultia (z. T. = Sphenopteris), Dactylotheca, Sphyropteris, Discopteris (Fig. 21), Urnatopteris,

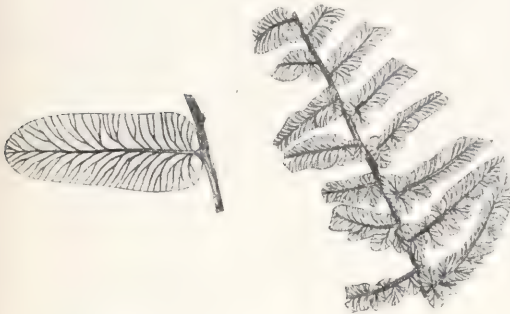


Fig. 20. Neuropteris Schlehani Stur.

Crossotheca (z.T. = Sphenopteris), Asterotheca (z. T. = Pecopteris), Zygopteris, Corynepteris, Calymmotheca (z. T. = Sphenopteris), Zeilleria u. a. m.

Inwieweit die für fertile und sterile „Farne" aufgestellten Namen sich gegenseitig decken, wird erst nach glücklichen Funden erkannt werden können.

An die Farne schließt sich die Klasse der Sphenophyllaceen an, ganz überwiegend von Arten der Gattung Sphenophyllum zusammengesetzt. Es handelt sich um krautige Gewächse, die teils für Land-, teils für Wasserpflanzen gehalten werden. Ihre Hauptverbreitung liegt im produktiven Karbon; zu ihnen gehören mehrere wichtige Leitpflanzen (z. B. Sphenophyllum tenerrimum Fig. 22).

Den Pteridophyten sind ferner die paläozoischen Vorläufer der Schachtelhalme, die Calamariaceen zuzurechnen. Durch ihre baumartige Größe in Verbindung mit sekundärem Dickenwachstum sind sie von den lebenden Equisetaceen unterschieden. Fossil sind meist nur Einzelteile erhalten, die mit verschiedenen Namen bezeichnet sind. So stellen die sogenannten Calamiten Steinkerne hohler Stämme dar, deren Längsriefen von der Markkrone herrühren. Der bisweilen vorhandene Kohlebelag ist als Rest des Holzkörpers zu deuten. Nach Weiß unterscheidet man Stylocalamites mit spärlicher Verzweigung und fehlenden Astnarben (Calamites Suckowi sehr häufig). Zu der Gruppe mit regelmäßig angeordneten Astnarben sind zu rechnen: Calamophyllites u. a. m. Regelrecht versteinerte Stämme sind als Arthropitys und Calamodendron bekannt. Auch die Blätter haben Anlaß zu einer besonderen Nomenklatur gegeben; hierher gehören die als Asterophyllites und Annularia beschriebenen Reste, kleine gegliederte Zweige mit quirlartig angeordneten Blättern. Schließlich sind isolierte Blüten als Calamostachys, Palaeostachya u. a. m. beschrieben worden.

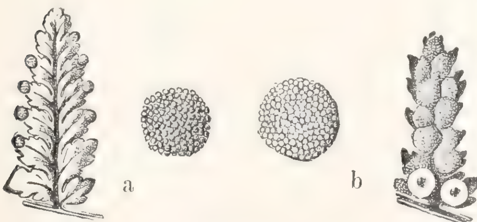


Fig. 21 a Discopteris Karwinensis Stur. b Discopteris Schümanni Stur.

Im Kulm spielt Asterocalamites scrobiculatus (Fig. 23) die Hauptrolle, aus-



Fig. 22. Sphenophyllum tenerrimum v. Ett.

gezeichnet durch ununterbrochen durchgehende Längsriefen, denen also superponierte Blattstellung entspricht. Die übrigen Calamiten mit alternierenden Längsriefen gelangen im produktiven Karbon zur Hauptverbreitung.

Weiter schließt sich hier eine wichtige Gruppe an: die Vorläufer der Bärlappgewächse, die Lepidophyten. Ebenfalls von baumförmigem Aussehen, sind sie vor allem durch ihre regelmäßig auf der Rinde angeordneten Blattnarben gekennzeichnet. Die Blätter besaßen einfache lineare Gestalt. Schwierigkeiten bereiten die verschiedenen Erhaltungszustände der Rinde, da vielfach Teile von ihr ganz fehlen, so daß dementsprechend ganz verschiedene Bilder entstehen (Bergeria, Knorria, Aspidiaria usw.). Unter Lepidostrobus werden die Fruktifikationen verstanden.

Im Kulm sind neben „Knorrien" häufig Lepidodendron (= Sagenaria) Veltheimi (Fig. 24), im produktiven Karbon finden sich L. obovatum, aculeatum u. a. Während die Lepidodendren regelmäßig gestaltete, rhombische Blattnarben besaßen, gehören zu den Sigillarien Formen mit mannigfaltigen, erhabenen Blattnarben. Man

unterscheidet Favularia (vorwiegend im unteren produktiven Karbon, obere Grenze), Rhytidolepis (im mittleren Oberkarbon) und Subsigillaria (im oberen Oberkarbon und Rotliegenden). Erwähnt werden muß ferner die Gruppe der Bothrodendraceen, deren schon im Oberdevon bekannte Stämme meist nur hautartige Rindenteile hinterlassen haben. Im produktiven Karbon finden sich Bothrodendron minutum und B. punctatum.



Fig. 23. Asterocalamites scrobiculatus Zeill.

Ein allen diesen Ordnungen der Lepidophyten zukommender, scheinbar selbständig auftretender Baumrest liegt in den Stigmarien vor. Es handelt sich dabei um Baumstümpfe, die in den die Kohlenflöze unterlagernden Schichten gefunden werden. Vom Stamm gehen nach unten zunächst dichotomierende Rhizome aus, an die sich zahllose feine häutige, den Wurzeln vergleichbare Gebilde, die sogenannten Appendices ansetzen; ihr anatomischer Bau unterscheidet sie von echten Wurzeln. Die Appendices stehen meist von den Rhizomen ab, so daß sie den Eindruck hervorrufen, als befänden sie sich noch heute in dem Gestein, in dem sie entstanden; tatsächlich wird diese Erscheinung zum Beweis für eine autochthone Entstehung vieler Steinkohlenflöze herangezogen.



Fig. 24. Lepidodendron Veltheimi Sternb.

Zu den Gymnospermen sind die sogenannten Cordaiten zu stellen, schlanke Stämme mit über meterlangen längsnervigen Blättern (Dorycordaites, Poacordaites). Auch Blüten (Cordaianthus) und Samen (Cardiocarpus) sind bekannt geworden; fossile Marksteinkerne sind als Artisia beschrieben. Die Cordaiten erscheinen im Kulm und haben im Oberkarbon ihre Hauptverbreitung, um erst im Rotliegenden zu erlöschen. (Weitere Abbildungen vgl. im Artikel „Paläobotanik").

4. Allgemeine Gliederung. Die Begrenzung des Karbons ist nicht scharf. Mit dem Oberdevon ist es vielfach durch allmählichen Uebergang verbunden. Das liegt daran, daß große, die Ablagerungsbedingungen wesentlich beeinflussende geologische Vorgänge an seiner Basis meist fehlen. Man ist daher bei der Grenzziehung in erster Linie auf die Paläontologie angewiesen. Das Erscheinen echter Prolecaniten, ferner von Glyphioceras und Pericyclus, Productus u. a. deutet den Beginn des Karbons an. Nur an wenigen Stellen weist eine Diskordanz auf die neue Formation hin.

Wohl noch schwieriger gestaltet sich stellenweise die Abtrennung gegenüber dem Perm. Wo beide Formationen durch Gleichheit der Fazies ausgezeichnet sind, ist die Grenze naturgemäß unscharf und deshalb in noch höherem Grade als an der Basis des Karbons von dem paläontologischen Inhalt abhängig. Das gilt besonders für die Gebiete mit mariner Entwickelung des Oberkarbons (Rußland, Asien, Nordamerika zum Teil), während in Deutschland das Rotliegende wegen seiner meist transgredierenden Lagerung leichter abzuscheiden ist.

In großen Zügen lassen sich im Karbon zwei Fazies unterscheiden. Die kontinentale Entwickelung, die einerseits rein limnische, dann aber auch brackische, ja sogar gelegentlich marine Sedimente umfaßt, enthält die steinkohleführenden Ablagerungen. Daneben besitzt die rein marine Entwickelung mit sandigen und kalkigen Sedimenten eine weite Verbreitung.

Die Gliederungsversuche des Karbons gehen von England und Belgien aus. Es macht sich in diesem Verbreitungsbezirk die bemerkenswerte Tatsache geltend, daß der untere Teil der Formation vorwiegend marinen, der obere vorwiegend kontinentalen Charakter trägt; andererseits läßt sich in anderen Gebieten die entgegengesetzte Regel konstatieren. Diese Beobachtungen hat man für die Gliederung mit Vorteil herangezogen. Man teilt daher das Karbon in Unter- und Oberkarbon (in Amerika:

Mississippian und Pennsylvanian). Die russischen Geologen haben noch eine mittlere Abteilung angenommen, und sprechen demzufolge auch von Mittelkarbon.

Unter Beibehaltung dieser grundlegenden Einteilung hat man in neuerer Zeit die Flora zur Einzelgliederung benutzt. Diese Gliederungsversuche müssen sich im wesentlichen freilich auf die kontinentale Entwickelungsform beschränken, besitzen aber hier wegen der besonderen Wichtigkeit dieser Gebiete erhebliche Bedeutung. Nach Geinitz und Weiß wird noch heute das Oberkarbon in drei Stufen eingeteilt. Die unterste, Waldenburger Stufe ist mit dem Kulm zusammen durch das Ueberwiegen der Lepidodendren gekennzeichnet, die Westfälische Stufe entspricht der Sigillarienstufe und die Ottweiler der Calamarien-Farnstufe. Eine darüber hinausgehende Einteilung hat Potonié gegeben, der im ganzen Karbon 6 auf die Flora gegründete Zonen unterscheidet. Seine Flora I entspricht dem Kulm, Flora II und III der Waldenburger, IV und V der Westfälischen und VI der Ottweiler Stufe.

5. Verbreitung und spezielle Gliederung. Im Karbon ist es nicht wie in den vorausgehenden Formationen möglich, über weitere Gebiete eine einheitliche Entwickelung nachzuweisen und so Verbreitungsbezirke („Provinzen") aufzustellen. Fast überall treffen wir die kontinentale und marine Entwickelungsform vergesellschaftet, wobei sich über die ganze Erde hin eine gewisse Einheitlichkeit der Ausbildung jeder Fazies ergibt. So tritt „Kulm" außer in Westeuropa in Ostasien, Afrika, Nord- und Südamerika auf, und ähnliches gilt von den übrigen Ablagerungsformen. Man kann jedoch unter Berücksichtigung der Art der Aufeinanderfolge der Ablagerungen manche Gebiete zusammenfassen. So bilden vor allem Mittel- und Westeuropa ein zusammengehöriges Gebiet, dem Süd- und Osteuropa und Südasien entgegenstehen. Eine Parallele dazu bilden das östliche und westliche Nordamerika; jenes schließt sich mehr an die westeuropäische, dieses an die osteuropäische Entwickelung an.

Die Verteilung von Wasser und Land hat keine weitgreifenden Aenderungen erfahren, obschon im einzelnen ein Wechsel eintrat. Die Thetys, das zentrale Mittelmeer schied einen Nordkontinent, der Europa mit Asien und Amerika verband, von einem Südkontinent, der Amerika, Afrika und Australien umfaßte. Indes machten sich in der Begrenzung namentlich des Nordkontinents allmähliche Aenderungen geltend, die einmal durch die Auftürmung der karbonischen Gebirge und dann durch eine im Unterkarbon einsetzende langsame Regression des Meeres bedingt waren. Dagegen haben die Gebiete mit vorwiegend mariner Entwickelung, wie Rußland, Südasien und Westamerika eine gleichbleibende Verteilung des Meeres aufzuweisen.

a) Mittel- und Westeuropa. Hierher sind die Karbonablagerungen Englands, Irlands, Frankreichs und Deutschlands zu rechnen.

Das Unterkarbon ist in diesen Gebieten in zwiefacher Ausbildung vertreten: als Kohlenkalk und Kulm.

Der Kohlenkalk stellt ein in flacherem offenem Meer abgelagertes kalkiges (selten dolomitisiertes) kristallines meist dunkelfarbiges Gestein dar, das durch einen großen Reichtum an Fossilien ausgezeichnet ist, unter denen Cephalopoden, Brachiopoden, Korallen und Crinoiden besonders wichtig sind. Durchgehends läßt er sich in drei Stufen gliedern. An der Basis liegt die Stufe von Étroeungt, ausgezeichnet durch eine devonisch-karbonische Mischfauna, die neben Clymenien, Phacops, Spirifer Verneuili bereits echte Karbonformen enthält, wie Phillipsia, Orthothetes crenistria, Athyris Roissyi u. a. Dann folgt die Tournai-Stufe mit Spirifer tornacensis, Brancoceras rotatorium u. a. und schließlich die Stufe von Visé mit Productus giganteus (Fig. 7) und corrugatus, Glyphioceras sphaericum (Fig. 12), crenistria u. a. Stellenweise, z. B. beim Uebergang in eine andere Fazies, schalten sich anders geartete, zumal schiefrige Gesteine ein.

Eine große oberflächliche Verbreitung besitzt das Unterkarbon in Irland und England. Konkordant auf dem Old Red Sandstone lagern Schiefer und Mergel, über denen eine rein kalkige Schichtfolge auftritt. Von Süden nach Norden macht sich zunächst eine Zunahme des Kalkes und weiterhin eine solche von Sandsteinen und Mergeln mit Kohlenflözen geltend, die die übrigen Schichtglieder z. T. ersetzen.

Als Vertreter des belgischen Etroeungt werden die Pilton beds von Devonshire aufgefaßt; nach Kayser gehört auch die von Vaughan an die Basis des Tournai gestellte Modiola-Zone zu diesem Horizont. Zweifelsfreier ist die Deutung der Aequivalente der Tournai-Stufe; hierher gehören die Tuedian-Series von Northumberland, ferner die Calciferous Sandstone Series Schottlands mit ihren Einlagerungen basischer Eruptiva, und auch in Südwestengland und Irland gehört die untere schiefrige Abteilung in der Hauptsache hierher.

Dem Visé gehört die obere mehr kalkige Abteilung der zuletzt genannten Gebiete (Carboniferous Limestone, Up-

per Limestone) an, ferner die Bernician Series von Northumberland und der untere Teil der Carboniferous Limestone Series in Schottland, während deren oberer Teil ebenso wie die Yoredaleschichten der Gegend von Bristol jetzt zum Oberkarbon gerechnet werden.

Innerhalb der fast allgemein durchführbaren Dreiteilung sind in letzter Zeit noch Versuche einer eingehenderen Zonengliederung gemacht worden. Vaughan teilte das Unterkarbon der Gegend von Bristol in sechs Zonen und Subzonen, deren Gültigkeit er für ganz Südwestengland in Anspruch nimmt. In modifizierter Form hat seine Gliederung auch auf dem Festland Geltung:

Visé:	Dibunophyllum-Zone mit	Productus giganteus (Fig. 7) Spirifer striatus (Fig. 6)
	Seminula-Zone mit	Productus corrugatus ,, semireticulatus
Tournai:	Syringothyris-Zone mit..	Syring. laminosa Chonetes papilionacea
	Zaphrentis-Zone mit.....	Orthis resupinata Spirifer tornacensis
	Clistopora-Zone mit.....	Spiriferina octoplicata Productus bassus
Étroeungt:	Modiola-Zone mit.......	Modiola Macadami.
Liegendes:	Old Red.	

Demgegenüber besitzt der Kulm in England eine viel geringere Bedeutung und ist auf Teile von Devonshire beschränkt; auch einen Teil des schottischen Unterkarbons könnte man als Kulm auffassen. Unter dieser Bezeichnung wird eine mächtige Folge ganz überwiegend sandiger konglomeratischer und schiefriger Gesteine, die selten kalkiges Sediment einschließen, verstanden. Als weitverbreitete Fossilien sind Asterocalamites scrobiculatus (Fig. 23) und Lepidodendron Veltheimi (Fig. 24) aufzuführen, denen sich von faunistischen Elementen Posidonomya Becheri (Fig. 9), Glyphioceras sphaericum (Fig. 12), crenistria, striatum, Pronorites mixolobus (Fig. 13), Orthoceras scalare (Fig. 11) u. a. gesellen. Während man früher den Kulm als Flachwasserablagerung deutete, nimmt man jetzt für einen großen Teil eine Sedimentation in größerer Küstenferne an; dafür spricht das Vorkommen Radiolarien-führender Kieselschiefer, während die in höheren Horizonten auftretenden Grauwacken und Konglomerate eine allmähliche Verflachung des Meeres anzeigen.

Das belgisch-nordfranzösische Karbon steht mit dem Englands in unterirdischem Zusammenhang und ist von dem links- und rechtsrheinischen Karbon nur oberflächlich getrennt.

Das Unterkarbon Belgiens, Nordfrankreichs und des Aachener Gebietes besteht aus Kohlenkalk. In klassischer Weise sind hier seine drei Stufen entwickelt. Neuere Autoren haben die oben angeführte, für England zuerst aufgestellte Gliederung auch auf Belgien übertragen.

Rechtsrheinisch ist ebenfalls der Kohlenkalk in allen drei Stufen bis etwa in die Gegend von Velbert vertreten und hat besonders bei Ratingen eine schöne Visé-Fauna geliefert.

Am übrigen Nordrand des Rhein. Schiefergebirges ist ebenso wie in dessen Innerem nur Kulm entwickelt. In seiner normalen Ausbildung (im Osten und Südosten des Schiefergebirges) wird das Oberdevon zunächst von geringmächtigen Kieselschiefern überlagert; dann folgen die mehrere 100 m Mächtigkeit erreichenden Posidonienschiefer (mit Posidonya Becheri (Fig. 9), Glyphioceras, Pronorites), die ihrerseits wieder von der groben, oft konglomeratischen Kulmgrauwacke (mit Asterocalamites scrobiculatus Fig. 23, Lepidodendron Veltheimi Fig. 24) abgelöst werden.

Ganz lokal liegen an der Basis (z. B. bei Breitscheid) Crinoiden-Kalke, in deren Fauna noch die typischen Glyphioceraten fehlen; ihnen wird Etroeungt-Alter zugeschrieben. Die Fauna der Posidonienschiefer läßt auf Tournai schließen. Schließlich finden sich in deren Hangendem gelegentlich kalkige Schiefer mit Prod. giganteus (Fig. 7), also Vertreter des Visé. Wahrscheinlich ist demzufolge ein großer Teil der diese kalkigen Schiefer überlagernden Kulmgrauwacken als Oberkarbon aufzufassen.

Etwas anders ist die Ausbildung des Kulms am Nordrand des Schiefergebirges. Ueber den sogenannten Liegenden Alaunschiefern folgen Kieselschiefer und Kieselkalke, deren Alter bisher noch zweifelhaft bleibt. Die überlagernden Plattenkalke der Gegend von Hagen und Iserlohn mit Prod. giganteus (Fig. 7) erweisen sich als Visé-

Aequivalente, während die Hangenden Alaunschiefer schon dem Oberkarbon zufallen.

Eine große Uebereinstimmung mit dem nassauischen weist der den Oberharz zum größten Teil zusammensetzende Kulm auf. Ebenso gliedert sich der Kulm Thüringens in eine untere, aus Kiesel- und Tonschiefern und gelegentlichen Einlagerungen von Kalken und Grauwacken bestehende Schichtfolge und eine obere, vorwiegend aus Grauwacken bestehende Abteilung, die örtlich dunkle, kohlenkalkähnliche Einlagerungen mit Visé-Fauna führt.

Auch das schlesische Unterkarbon enthält neben vorherrschendem Kulm, bestehend aus Konglomeraten, Grauwacken und Schiefern mit Pflanzenresten, auch kalkige Einschaltungen, die dann Kohlenkalkfauna enthalten. Von Bedeutung ist, daß sowohl im nieder- wie oberschlesischen Kohlengebiet die Mitte des Karbons von einer beträchtlichen Diskordanz angezeigt wird, die zeitlich der Dauer der Gebirgsbildung in diesen Gegenden entspricht.

Im übrigen Deutschland besitzen Kulm und Kohlenkalk nur noch geringe Verbreitung im Schwarzwald und dem Wasgau. Hier enthalten die Grauwacken zugleich Lager von Diabas und Quarzporphyr. Eruptiveinlagerungen treten auch im Unterkarbon der Bretagne und Normandie auf, die Grauwacken (mit Asterocalamites scrobiculatus) und Schiefern (mit Productus u. a.) eingelagert sind. Im übrigen besitzt Frankreich im O und N des Zentralplateaus Ablagerungen des Unterkarbons; auch hier sind Pflanzenreste an Grauwacken und Faunen von Kohlenkalkcharakter vorwiegend an Schiefer mit Kalklinsen gebunden. Auch Eruptiva fehlen nicht.

Das Oberkarbon ist in dem bisher behandelten Gebiete Mittel- und Westeuropas in kontinentaler Fazies (produktives Karbon) ausgebildet. Vor seiner Ablagerung setzte die karbonische Faltung ein. Durch das emporsteigende Gebirge wurde die Möglichkeit stärkerer Abtragung geboten; so lagerten sich denn an seinem Fuße in dem ständig flacher werdenden Meere beträchtliche Sedimentmassen ab, die bald aus dem Wasser emportauchten; die flachen, lagunenartigen Niederungen gewährten einem üppigen Pflanzenleben Raum. Diese Vegetation lieferte das Material der an dem Ort des Wachstums gebildeten Kohlenflöze. Einige der Ablagerungsgebiete wurden wiederholt, insbesondere während der älteren Periode der Kohlenbildung vom nahen Meer überflutet, das in Sedimenten mit marinen Fossilien seine Spuren hinterließ. Solche Becken, in denen das marine mit dem limnischen Element in ständigem Kampf lag, werden als paralische bezeichnet; zu ihnen gehören die englischen, nordfranzösisch-belgischen, rheinisch-westfälischen und oberschlesischen Kohlenfelder. Behielt dagegen das Süßwasser dauernd die Alleinherrschaft, wie in Zentralfrankreich, im Saargebiet, in Sachsen und Niederschlesien, so sprechen wir von limnischen Becken.

Petrographisch setzt sich das Oberkarbon ganz überwiegend aus klastischen Sedimenten zusammen. Vielfach ist mit der Entfernung von dem ehemaligen Gebirge ein Uebergang zu feinerem und geringermächtigem Sediment bemerkbar, so z. B. in Oberschlesien. Die Gesamtmächtigkeit der Schichten steigt bis zu 4000 m.

Für die Gliederung des produktiven Karbons werden heute die Floren in erster Linie herangezogen. Die Fauna hat sich nur da als für diese Zwecke wertvoll herausgestellt, wo marine Fossilien häufiger sind und eine Gliederung unter Benutzung der Cephalopoden durchführbar wird. So hat man für die untere Abteilung der flözführenden Schichten des Ruhrgebietes und Belgiens Goniatites diadema und reticulatus, für den oberen Teil Goniatites carbonarius und Vonderbeki als leitend erkannt. Die Lagen mit Süßwassermuscheln sind wegen der großen vertikalen Verbreitung dieser Tiere für stratigraphische Zwecke meist belanglos.

Nach der floristischen Gliederung unterscheidet man, wie oben bereits ausgeführt wurde, drei Stufen des Oberkarbons:

2. Die Westfälische Stufe
3. ,, Ottweiler Stufe
1. ,, Waldenburger Stufe.

Für ganz Mittel- und Westdeutschland trifft diese Dreiteilung zu. Zwar fehlen oft einzelne Glieder, doch tut das ihrer Anwendbarkeit keinen Abbruch. So ist in sämtlichen paralischen Steinkohlengebieten die Ottweiler Stufe nicht entwickelt; die höchsten in diesen Feldern vorhandenen Schichten — es handelt sich nach Gothan durchweg um den gleichen Horizont — fallen an die obere Grenze der Westfälischen Stufe. Zu dieser Eigentümlichkeit tritt eine zweite: Der Beginn mächtigerer Flözentwickelung ist bei allen paralischen Becken etwa an die obere Grenze der Waldenburger Stufe gebunden. Demgegenüber besitzen die limnischen Becken etwas gleichmäßiger verteilte Kohlenführung, die auch in der Ottweiler Stufe nicht fehlt.

Von den durch ihre Flora gut erkennbaren Horizonten sind einige infolge ihrer weiteren Verbreitung von allgemeiner Bedeutung. In erster Linie gehört hierher der Lonchopteriden-Horizont (Fig. 18), der etwa in die Mitte der Westfälischen Stufe fällt.

Ferner lassen sich beispielsweise das Flöz Sonnenschein im Ruhrbecken, Steinknipp bei Aachen und Stenaye in Belgien parallelisieren. Eingehende Untersuchungen über die vergleichende Horizontierung sämtlicher westeuropäischer Kohlenbecken sind im Werk und werden von namhaften Paläontologen der beteiligten Länder betrieben.

Flözführendes Karbon ist in Wales, in Mittel- und Nordengland und Schottland vorhanden. An der Basis liegen die schiefrigen Yoredale-Schichten, deren Fauna (Aviculopecten papyraceus, Glyphioceras diadema u. a.) bereits auf Oberkarbon hinweist. Es folgt eine mächtige Ablagerung groben Sandsteins mit gelegentlichen marinen Resten (Glyph. reticulatum), der Millstonegrit; dieser wird überlagert von den kohleführenden Schichten, den Coal measures, die in ihrer Gesamtheit der Westfälischen Stufe angehören. Man kann drei Abteilungen in dieser Stufe unterscheiden. Von Interesse ist, daß marine Zwischenlagen nur in der untersten auftreten (Gastrioceras Listeri, Glyphioceras carbonarium u. a., Aviculopecten), während höher hinauf sich nur Brack- bezw. Süßwassertiere finden (Anthracomya, Najadites, Spirorbis). Die Ottweiler Schichten fehlen.

In Belgien ist Oberkarbon in den Mulden von Namur und Dinant entwickelt. An der Basis liegen die faunistisch wie floristisch zum Oberkarbon zu zählenden Ampelite von Chokier, alaunhaltige Schiefer und Kalke, die mit den überlagernden, als Zone von Andenne bezeichneten Schiefern und Sandsteinbänken der Waldenburger Stufe zugehören. Mit der Westfälischen Stufe setzt die Hauptzeit der Kohlenbildung ein; in den Zwischenlagen treten auch hier zuunterst marine Reste auf, die jedoch bald Süßwasserformen Platz machen. Die Ottweiler Stufe fehlt ebenfalls.

Der belgisch-nordfranzösischen Ausbildung entspricht die Aachener. Kohlen treten hier in der Wurm-(Kohlscheider) und in der Inde-(Eschweiler) Mulde auf; in ihnen geht der älteste deutsche Steinkohlenbergbau um.

In Westfalen gehören zur Waldenburger Stufe noch die Hangenden Alaunschiefer und dann das etwa 1000 m mächtige Flözleere, das aus Konglomeraten, Sandsteinen und Grauwacken nebst Schieferlagen besteht. Von den seltenen Versteinerungen ist Glyphioceras reticulatum und Gastrioceras Listeri wichtig. Der Westfälischen Stufe gehören die flözführenden Schichten der Herzkämper, Dortmunder, Essener, Recklinghausener und Lippe-Mulde an. Die Gesamtmächtigkeit beträgt über 3000 m mit etwa 75 bauwürdigen Flözen. Die Einteilung stützt sich bisher auf die Beschaffenheit der Kohle, derzufolge man von unten unterscheidet: Magerkohlen-, Fettkohlen-, Gaskohlen- und Gasflammkohlenabteilung. Während in den beiden unteren Abteilungen marine Zwischenlagen vorherrschen, treten oben nur noch solche mit Süßwassermollusken auf. Floristisch sind diese Horizonte durch Cremer untersucht worden. Danach kommen als Leitpflanzen vor: Zuunterst Sphenopteris Bäumleri (Fig. 18), dann Sph. Schlehani, weiter Lonchopteris (Fig. 19) und schließlich Neuropteris tenuifolia und Mariopteris muricata.

Den geschilderten Verhältnissen schließt sich das oberschlesische Becken an. Auch hier treten marine Einlagerungen nur in der unteren Abteilung (den Ostrauer Schichten = Randgruppe Michaels) auf, der Beginn einer reichen Kohlenbildung fällt an die Basis der Westfälischen Stufe, die mit der sogenannten Sattelgruppe beginnt und die Muldengruppe noch mit umfaßt. Die Ottweiler Stufe fehlt auch hier. Durch neuere Arbeiten Gothans ist die Flora dieses Beckens jetzt am besten bekannt. Im unteren Teil der Randgruppe treten danach noch einige Kulm-Nachzügler auf; dann folgen die Zonen mit Rhodea tenuis und Neuropteris Bohdanowiczi. Ein scharfer Schnitt trennt die Flora der Sattelgruppe mit Mariopteris neglecta von den tieferen Floren. In der Muldengruppe liegt zuunterst die Zone mit Neuropteris gigantea, dann folgt der Lonchopteris-Horizont; den Abschluß bildet die Zone mit Neuropteris rarinervis, die den obersten Schichten der Westfälischen Stufe entspricht.

Eine geringere Verbreitung besitzen demgegenüber die limnischen Kohlenbecken. In Niederschlesien (Waldenburger Becken) lagern diskordant auf dem Unterkarbon zunächst die Waldenburger Schichten mit dem sogenannten Liegendzug; der Westfälischen Stufe gehört der Hangendzug an, und auch die Ottweiler Stufe ist flözführend entwickelt. Bezeichnend für dies Gebiet ist das Auftreten von Porphyr- und Melaphyrdecken, sowie das gänzliche Fehlen von marinen Einschaltungen.

Die ebenfalls den limnischen Kohlenbecken zuzuzählenden Ablagerungen Sachsens (Zwickauer, Lugau-Oelsnitzer, Chemnitzer Mulde) gehören teils der Waldenburger, teils der Westfälischen Stufe an. Die Wettiner Felder stellen mit Porphyr wechsellagernde Ablagerungen der Ottweiler Stufe dar. Die böhmischen Felder (z. B. Pilsen) gehören der Ottweiler Stufe an.

Das wegen seines Kohlenreichtums wichtigste Vorkommen dieses Typus ist das Saar-

gebiet, das rings von geologisch jüngeren Schichten umgeben ist. Die flözreichere Abteilung fällt auch hier auf die Westfälische Stufe (Saarbrückener Schichten), die gegelegentlich Tonsteinflöze enthält; ihr Liegendes ist unbekannt geblieben. Die Ottweiler Schichten führen weniger Flöze. Marine Reste fehlen.

In den limnischen Becken Frankreichs, die sich um das Zentralplateau gruppieren, fehlt zumeist das mittlere Oberkarbon, so daß die Ottweiler Stufe diskordant auf der Waldenburger aufruht. Jene stellt den Zeitpunkt der Hauptkohlenbildung dar.

In den Westalpen wird das Oberkarbon (Unterkarbon fehlt) durch mächtige Konglomerate und Sandsteine mit gelegentlich eingeschalteten Anthrazitflözen vertreten.

In den Pyrenäen tritt im Unterkarbon ein bunter Knollenkalk, der Marbre griotte auf, der dem Kohlenkalk zuzurechnen ist; daneben kommen, dem Kulm vergleichbar, Kieselschiefer vor. Das Oberkarbon schließt sich bei geringer Verbreitung der im folgenden Abschnitt zu besprechenden Ausbildung an.

b) Das ost- und südeuropäische Karbon. Bei der Besprechung der übrigen europäischen Ablagerungen ist eine Betrachtung zunächst der russischen Ausbildungsform angezeigt; denn auf der großen russischen Tafel haben sich seit der präkambrischen Faltung keine wesentlichen gebirgsbildenden Vorgänge mehr abgespielt, so daß wir dort alle Ablagerungen noch in nahezu ursprünglicher Lagerung finden. Dazu kommt, daß nirgends die Schichtenserie so vollständig entwickelt ist, wie gerade hier; ganz überwiegend handelt es sich dabei um marine Ablagerungen, so daß wir also das russische Karbon weit eher als den Typus dieser Formation auffassen dürfen, als das von lokalen Bedingungen betroffene westeuropäische Karbon.

Das Unterkarbon ist zwar vorwiegend kalkig entwickelt und führt dann eine der des Kohlenkalkes nahestehende Fauna; daneben treten jedoch klastische Einlagerungen mit Kulmflora auf, die gelegentlich, wie im großen Moskauer Becken, lignitische Kohlenflöze enthalten. Das Oberkarbon ist — mit einziger Ausnahme des Donetzbeckens, in dem bauwürdige Kohlenflöze den marinen Schichten eingeschaltet sind — durchgehends in mariner Fazies entwickelt. Zum großen Teil setzen sich die Gesteine aus Foraminiferen (Fusulina, Schwagerina u. a.) zusammen, weshalb das ganze Oberkarbon kurz als Fusulinenkalk (Fig. 2) bezeichnet wird. Neben diesen charakteristischen Mikroorganismen kommt eine Reihe dieser marinen Ausbildung eigentümlicher Formen vor, wie Enteles Lamarcki (Fig. 8), Meekella, zahlreiche Spiriferen (mosquensis, fasciger, Marcoui u. a.) und Productiden, Marginifera, Aulosteges, Derbyia u. a. Der Waldenburger Stufe sind die Mosquensisschichten gleichzustellen, der Westfälischen gehört die Gshelstufe an, während die obersten Schichten, in welche die Hauptentwickelung der Fusulinen fällt, Aequivalente der Ottweiler Stufe darstellen.

In dieser Weise ist außer dem süd- und zentralrussischen Gebiet auch das Becken vom Ural und Timan entwickelt, in welchem das Unterkarbon ebenfalls gelegentlich kohleführend wird, stellenweise aber auch fehlen kann, sowie schließlich das Karbon von Spitzbergen, das über kulmähnlichem Unterkarbon Fusulinenkalke aufweist.

In das Gebiet der russischen Entwickelungsform fällt auch der größte Teil Südeuropas. In Spanien ist in Asturien das Unterkarbon in westeuropäischer Fazies, als Marbre griotte oder Kulm entwickelt, während im Oberkarbon Fusulinenkalke vorherrschen. Nur unvollkommen bekannt ist das Karbon Italiens und Griechenlands; doch kennt man pflanzenführende Ottweiler Schichten von Sardinien, und von Korsika solche mit der Flora der Westfälischen Stufe.

In den Ostalpen (Karnische Alpen, Karawanken) und ähnlich auch an den vereinzelten Vorkommen des Balkans ist das Unterkarbon durch die Nötscher Schichten vertreten, die neben Kulmpflanzen auch Kohlenkalkfauna führen, während die Auernigschichten des Oberkarbons von mächtigen Tonschiefern und Sandsteinen mit Ottweiler Flora, denen Fusulinenkalke eingeschaltet sind, gebildet werden.

c) Außereuropäisches Karbon.

In Nordafrika können wir im Norden, vor allem in Marokko, eine der westeuropäischen ähnliche Ausbildung feststellen; neben Kohlenkalk des Unterkarbons kommt pflanzenführendes Oberkarbon vor. In den von gebirgsbildenden Vorgängen wesentlich unberührten Gebieten der Sahara und Aegyptens hat sich Fusulinenkalk abgegert. In Südafrika wird der oberste Teil der Kapformation zum Karbon gerechnet.

In Asien herrscht ein Wechsel der verschiedenen Entwickelungsformen. Das Unterkarbon wird zumeist von Kohlenkalk gebildet, der durch ganz Zentralasien hindurch an den verschiedensten Stellen auftritt. Doch kommen auch Steinkohlen führende Ablagerungen vor, so z. B. die reichen Lager der Provinz Schantung. Im Oberkarbon herrschen die Fusulinenkalke vor, doch treten auch oft mit diesen wechsellagernd klastische Sedimente auf, denen freilich

selten Kohlenflöze eingeschaltet sind. Von Interesse ist das kleinasiatische Kohlenfeld von Eregli, dessen floristische Reste nach Zeiller eine überraschende Aehnlichkeit mit denen der schlesischen Kohlenfelder besitzen. Der große Kohlenreichtum Chinas wird jüngeren Formationen zugeschrieben.

Von großem Interesse ist die Entwickelung des Karbons in Nordamerika. Während sich in seinem östlichen Teil die Ausbildung eng an die westeuropäische anschließt — es kommen sogar in der Fauna dieselben Arten vor — findet sich im Westen nur einheitlich marines Karbon, der russischen Ausbildung vergleichbar. Dazwischen kommen kontinuierliche Uebergänge vor.

Das Unterkarbon (Mississippian) besteht im Osten vorwiegend aus Kohlenkalk und Kulm mit gelegentlich eingeschalteten Kohlenflözen. Nach Westen nimmt der Kohlenkalk auf Kosten des Kulms beträchtlich zu und verdrängt diesen schließlich ganz. Man teilt ihn in mehrere Stufen ein. An der Basis liegen die Kinderhookschichten, es folgt die Burlington- und Keokukgruppe, die von den St. Louis-Kalken und Chesterschiefern überlagert werden.

Das Oberkarbon (Pennsylvanian) ist durch ausgedehnte und mächtige Steinkohlenfelder ausgezeichnet, die an Kohlenreichtum wohl nur den chinesischen Feldern nachstehen. Zum Teil schließt sich die Ausbildung so eng an die europäische an, daß über schwach kohlenführenden Waldenburger Schichten (mit entsprechender Flora) besonders flözreiches mittleres und oberes Oberkarbon folgt, dessen Flora etwa zur Hälfte selbst in den Arten mit der westeuropäischen übereinstimmt. Von den Kohlengebieten sind besonders wichtig die Anthrazitfelder von Neuengland und Pennsylvanien, sowie die weiten Felder des appalachischen, Illinois- und Missouribeckens.

Auch das marine Oberkarbon des Westens zeigt eine weitgehende Aehnlichkeit mit dem Rußlands, die sich auch in der Fauna zu erkennen gibt.

Die karbonischen Ablagerungen Mittel- und Südamerikas sind noch sehr unvollkommen bekannt. Typischen Kulm kennt man aus Argentinien; weitere Verbreitung besitzt marines Oberkarbon in Peru, Chile und besonders im Amazonasgebiet. Die Fauna schließt sich eng an die der nordamerikanischen Ablagerungen an. Ganz vorwiegend scheint es sich um solche des höchsten Oberkarbons, der Ottweiler Stufe, zu handeln.

In Australien findet sich im Osten Kulm mit den bezeichnenden Leitpflanzen; darüber tritt in größerer Verbreitung marines Oberkarbon auf.

6. Nutzbare Mineralien und Gesteine. Von karbonischen Gesteinen dienen viele technischen Zwecken.

Die Schiefer von Lehesten in Thüringen sind ihrer Feinschiefrigkeit und glatten Spaltbarkeit halber als Dachschiefer geschätzt. Weiche und leicht zu zerkleinernde Tonschiefer werden jetzt vielfach gemahlen und zur Ziegelfabrikation verwendet, wie z. B. die Schiefer des Flözleeren in Westfalen.

Sandsteine und Grauwacken finden als Bau- und Pflastersteine Verwendung; ähnlichen Zwecken dienen die karbonischen Eruptivgesteine.

Der Kohlenkalk, besonders der belgische, wird als Marmor verarbeitet und besitzt als solcher eine mannigfaltige Anwendung. An den zahlreichen Versteinerungsquerschnitten ist die Herkunft solcher Schmucksteine meist leicht festzustellen.

Das wichtigste hier zu nennende nutzbare Mineral ist natürlich die Steinkohle. Ueber ihre Entstehung, ihre Zusammensetzung usw. vgl. den Artikel „Kohlen".

Nächst der Kohle ist der in Neubraunschweig (Britisch-Nordamerika) gangförmig im Karbon auftretende Asphalt zu nennen, der wegen seiner großen Mächtigkeit (bis zu 6 m) mehr als lokale Bedeutung hat.

Ueberaus reich ist das Karbon an Erzgängen. Die Oberharzer Gänge — Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerz, Kupferkies, Schwerspat — setzen im Karbon auf. Auch die Aachener und belgischen Erzgänge und -lager (Zinkblende, Bleiglanz, Schwefelkies) sind karbonischen Schichten eingeschaltet.

Erwähnenswert sind die wertvollen, in dem sogenannten Blakband N.-Staffordshires in Begleitung der Kohlenflöze auftretenden Sphärosideritbänke.

Salz und Gips tritt im Oberkarbon des östlichen Urals und in Neufundland in Nordamerika auf.

Literatur. ***Conybeare and Phillips,*** *Outlines of the Geology of England and Wales. 1822.* — ***M'Coy,*** *A Synopsis of the characters of the Carboniferous Limestone Fossils of Ireland. 1844.* — ***Murchison, de Verneuil and Keyserling,*** *Geology of Russia in Europe and the Ural Mountains. 1845.* — ***Weiss,*** *Fossile Flora der jüngsten Steinkohlenformation usw. 1869 bis 1872.* — ***Stur,*** *Beiträge zur Kenntnis der Flora der Vorwelt. 1875 bis 1887.* — ***De Koninck,*** *Faune du calcaire carbonifère de la Belgique. 1878 bis 1887.* — ***Potonié,*** *Floristische Gliederung des deutschen Karbon und Perm. 1896.* — ***Frech,*** *Lethaea palaeozoica. Bd. II, 1899.* — ***Haug,*** *Traité de Géologie. II 1911.* — ***Credner,***

Elemente der Geologie. 11. Aufl., 1912. — **Kayser,** *Geologische Formationskunde. 5. Aufl. 1913. — Geolog. Spezialkarte (1 : 25000) der Preuß. Geolog. Landesanstalt (aus dem Rheinischen Schiefergebirge, Thüringen, Harz und Schlesien).*

W. Kegel.

Kare.

Nischenförmige Einschnitte in Felswände. Sie sind wesentlich an die Schneegrenze geknüpft und werden darum in heute nicht mehr vergletscherten Gebieten (Schwarzwald) als Anzeichen der früheren Vergletscherung angesehen. Es entwickeln sich dabei gerne kleine Felsseen, sogenannte Karseen.

Karren.

Verwandt mit den Regenrillen oder Regenriefen. Sie werden hervorgebracht durch die lösende Tätigkeit des Wassers und erscheinen sowohl im Gebirge als am Meeresufer hauptsächlich an Kalksteinen und Dolomiten, aber auch an Gips. Sie stellen durch mehr oder minder scharfe Rippen voneinander getrennte hohlkehlenförmige, oft geradlinig verlaufende, oft mäandrisch gewundene Vertiefungen dar, die sich oft über große Erstreckungen ausbreiten — Karrenfelder. Besonders verbreitet in den Kalkalpen, an der Nordküste von Spanien usw.

Karsten

Karl Johann Bernhard.

Er wurde am 26. November 1782 zu Bützow in Mecklenburg als Sohn des Rostocker Professors der Nationalökonomie F. Ch. L. Karsten geboren. Bereits mit 17 Jahren bezog er die Universität in Rostock, um sich dem Studium der Medizin und Rechtswissenschaft zu widmen. Bald wandte er sich ganz den Naturwissenschaften zu, ging 1801 nach Berlin, wo er besonders eifrig Mineralogie und Metallurgie studierte. Mit einer Abhandlung „De affinitate chemica“ promovierte er in Rostock. Sein Interesse für Hüttenanlagen veranlaßte ihn zahlreiche Hüttenwerke hauptsächlich in Schlesien zu besuchen, wo er gründliche Beobachtungen anstellte und in reichem Maße praktische Erfahrungen sammelte. 1804 wurde er Referendarius beim oberschlesischen Oberbergamt. Seine glänzenden Erfolge auf dem Gebiete der Zinkdarstellung bewirkten, daß er schon 1805 zum Assessor ernannt wurde. 1810 erfolgte seine Beförderung zum Bergrat; 1811 wurde er Oberhüttenrat und Oberhüttenverwalter für Ober- und Niederschlesien. 1821 berief man ihn als Geheimen Oberbergrat nach Berlin, wo er fast 30 Jahre lang die Oberleitung des gesamten preußischen Hüttenwesens und der Salinen mit großem Erfolge inne hatte. 1850 trat er in den erbetenen Ruhestand. 1851 wurde er vom Oppeler Bezirk zum Mitglied der ersten Kammer gewählt. Er starb am 22. August 1853 in Berlin.

Karsten hat auf die Entwickelung des deutschen Berg- und Hüttenwesens einen bedeutenden Einfluß ausgeübt, zumal da er neben seiner wissenschaftlichen Befähigung auch ein großes Organisationstalent besaß. Sein wichtigstes Werk ist das Handbuch der Eisenhüttenkunde (Halle 1816 2 Bd.; 3. Aufl. Berlin 5 Bde.), in dem er zum ersten Male der Praxis die wissenschaftlichen Grundlagen bot. Von ähnlicher Bedeutung ist das 1818 in Breslau erschienene Werk: Grundriß der Metallurgie und der metallurgischen Hüttenkunde, das er 1831 zu einem großen Handbuch: System der Metallurgie, geschichtlich, statistisch, theoretisch und technisch (5. Bd. 51 Karten) erweiterte. 1818 gründete er das Archiv für Bergbau und Hüttenwesen, eine Zeitschrift, die die Praxis mit der Wissenschaft in enge Verbindung brachte. 1829, nach Eintritt v. Dechens in die Redaktion, wurde es in ein Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde umgewandelt, das bis 1854 das Hauptorgan für Publikationen aus diesen Disziplinen in Deutschland war.

Literatur. *Allgemeine Deutsche Biographie, Bd.* 15. *S. 427—30. — Nekrolog in Karstens Archiv XXVI, 222 und Abh. d. Gesellsch. d. Wiss. in Göttingen Bd.* 5.

O. Marschall.

Kataklase.

Zertrümmerung der Mineralbestandteile eines Gesteins durch Gebirgsdruck (vgl. den Artikel „Gesteinsstruktur“).

Katalyse.

1. Begriffsbestimmung. 2. Homogene Katalysen. 3. Heterogene Katalysen. 4. Wirkung mehrerer Katalysatoren, „Vergiftungserscheinungen“. 5. Katalyse und Fermentreaktionen. 6. Theorien der Katalyse. 7. Katalyse und chemisches Gleichgewicht. 8. Anwendungen der Katalyse.

1. Begriffsbestimmung. Seit langem ist es aus der praktischen und wissenschaftlich-chemischen Erfahrung bekannt, daß der Ablauf vieler chemischer Vorgänge durch die bloße Gegenwart mancher Stoffe („Kontaktstoffe“) mehr oder weniger stark beschleunigt wird. Derartige Erscheinungen sind um so auffälliger, als die Menge des

Reaktionsbeschleunigers oft in einem verschwindend kleinen Verhältnis zur Menge der sich umsetzenden Stoffe steht und dennoch intensive Wirkungen wahrzunehmen sind. Die Verzuckerung der Stärke in Gegenwart von Säuren oder Diastase, die Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas durch Platinmohr, die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure in Gegenwart von Platin, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platin sind altbekannte Beispiele solcher Vorgänge. Ihnen allen ist gemeinsam, daß die reaktionsbeschleunigenden Stoffe in den eigentlichen Umsetzungsgleichungen gar nicht auftreten, also dem Anscheine nach gleichsam nur als Zuschauer bei der Reaktion zugegen sind, und daß die Anwesenheit des Zusatzstoffes für den Eintritt der Reaktionen kein unbedingtes Erfordernis bildet, diese vielmehr auch für sich allein, allerdings langsamer, erfolgen können.

Bei oberflächlicher Betrachtung scheint das letztere für einige der genannten Beispiele nicht zuzutreffen. Die Vereinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, die in Gegenwart von Platinmohr oder mancher anderer Stoffe rasch vonstatten geht, ist in Abwesenheit solcher Reaktionsbeschleuniger bei Zimmertemperatur noch niemals beobachtet worden. Erst bei sehr langer Erhitzung auf 300° konnte eine geringe Wasserdampfbildung nachgewiesen werden; bei höherer Temperatur erfolgt dann die spontane Vereinigung der beiden Gase immer rascher. Daraus ist aber zu schließen, daß die Wasserbildung aus Knallgas auch bei gewöhnlicher Temperatur ein *von selbst verlaufender Vorgang* ist, der sich allerdings infolge allzu geringer Geschwindigkeit der unmittelbaren Wahrnehmung entzieht. In der Tat führen sowohl Erfahrungen aus der chemischen Kinetik wie aus der chemischen Energetik zu diesem Schluß. Eine für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten im großen und ganzen gültige Regel besagt, daß die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge für 10° Temperaturerniedrigung sich etwa auf die Hälfte ihres Wertes verringert. Für die Wasserdampfbildung ist beobachtet worden, daß bei 509° in 50 Minuten 0,10 Vol.-Proz. des Knallgases sich zu Wasser umsetzen; um den gleichen Umsatz bei 9° zu erreichen, müßte man also der obigen Regel zufolge $50 \cdot 2^{\frac{500}{10}}$ Minuten oder $1{,}06 \cdot 10^{11}$ Jahre warten, d. h. es ist praktisch keine Spur einer spontanen Wasserbildung zu beobachten. Andererseits fordert aber die *Thermodynamik* auf Grund der hohen Bildungswärme des Wasserdampfes und seines selbst bei Temperaturen von mehreren hundert Grad nur sehr geringen Dissoziationsgrades, daß die Vereinigung der Knallgasbestandteile bei Zimmertemperatur im Gleichgewichtszustande eine praktisch vollkommene sei. Dementsprechend ist ein Wasserstoff-Sauerstoffgemenge bei Zimmertemperatur ein thermodynamisch instabiles System, das nur infolge seiner geringen Reaktionsgeschwindigkeit aufbewahrt werden kann.

Die Wirkung des Platinmohrs auf eine Knallgasmischung ist also auch hiernach nichts anderes als eine *Reaktionsbeschleunigung*: das Platin befördert eine an sich mögliche Reaktion, welche die zu ihrem Ablauf nötige freie Energie aus sich selbst heraus liefert. Da das Platin nach Beendigung der Knallgasbildung sich in demselben Zustande befindet wie vorher, so hat es an dem Gesamtenergieumsatz des Vorganges keinen Anteil, es wirkt gewissermaßen auf den Gang der Umsetzung nur wie ein Schmiermittel auf den Lauf einer Maschine: in beiden Fällen werden Reibungen oder Verzögerungen gemindert, ohne daß das Auftreten einer neuen Kraft, ein Zuschuß an Energie erfolgt.

Man faßt derartige chemische Vorgänge unter dem Sammelnamen der *katalytischen Reaktionen* zusammen und definiert nach *Ostwald*:

Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Dabei ist im Sinne der obigen Darlegungen unter einem „langsam verlaufenden chemischen Vorgang“ jede thermodynamisch mögliche Reaktion zu verstehen, auch dann, wenn sie sich bei Abwesenheit von Katalysatoren infolge zu geringer Geschwindigkeit der Wahrnehmung entzieht.

Ueber die Mengenverhältnisse, in denen der katalysierende Stoff zugegen ist, wird in der obigen Begriffsbestimmung grundsätzlich nichts ausgesagt, so daß z. B. der reaktionsbefördernde Einfluß vieler Lösungsmittel im Rahmen der katalytischen Erscheinungen seinen Platz finden kann. Auch die Konstanz von Menge und Beschaffenheit des Katalysators bei der Reaktion ist nach der obigen Definition für die Katalyse nicht wesentlich; in der Tat sind typisch katalytische Vorgänge bekannt, bei denen sekundäre Veränderungen der Menge des Katalysators oder seiner Beschaffenheit, z. B. Inaktivierung, beobachtet werden.

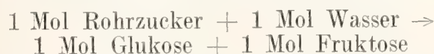
Die *Einteilung* der katalytischen Reaktionen bietet infolge der großen Zahl und Mannigfaltigkeit dieser Erscheinungen Schwierigkeiten. An eine in *praktischer* Hinsicht befriedigende Einteilung müßte man die Forderung stellen, daß sie Hinweise

dafür liefert, welche Stoffe oder welche Klasse von Stoffen als Katalysatoren für eine gegebene Reaktion in Betracht kommen. Eine solche Einteilung scheint nach den vorliegenden Erfahrungen in allgemeiner Form sicher nicht durchführbar zu sein. Man weiß wohl, daß gewisse Gruppen von Reaktionen durch gewisse Gruppen von Stoffen beschleunigt werden (z. B. Esterspaltungen durch Säuren), doch kennt man derartige Regelmäßigkeiten nur für einen kleinen Bruchteil aller katalytischen Reaktionen.

Eine Einteilung der katalytischen Vorgänge auf theoretischer Grundlage ist ebenfalls nicht angängig, da wir über das Wesen und den Mechanismus der Reaktionsbeschleunigungen bisher nur in vereinzelten Fällen gut unterrichtet sind und in allgemeiner Hinsicht nicht mehr aussagen können, als daß die verschiedenen Katalysen auf sehr mannigfachen chemischen und physikalischen Vorgängen beruhen, deren Erforschung fast in jedem einzelnen Falle gesondert erfolgen muß.

Wir schließen uns im folgenden der üblichen, rein phänomenologischen Einteilung in homogene und heterogene Katalysen an; die erstere Klasse umfaßt die Reaktionen, bei denen der Katalysator mit den reagierenden Stoffen ein homogenes Gemisch bildet, letztere diejenigen Fälle, in denen der Katalysator als besondere Phase besteht, also mit den reagierenden Stoffen nur mechanisch in Berührung oder in ihnen suspendiert ist. Aus beiden Klassen von katalytischen Reaktionen sollen nachfolgend einige wichtige Beispiele angeführt werden.

2. Homogene Katalysen. Die hydrolytische Aufspaltung des Rohrzuckers in Glukose und Fruktose (Inversion):


1 Mol Rohrzucker + 1 Mol Wasser → 1 Mol Glukose + 1 Mol Fruktose

tritt in rein wässeriger Lösung praktisch überhaupt nicht ein, wird aber bei Zusatz von Säuren jeder Art katalytisch beschleunigt. Die Reaktion verläuft, wie nach der obigen Umsetzungsgleichung zu erwarten ist[1]), als monomolekularer Vorgang, also mit einer der jeweils vorhandenen Rohrzuckerkonzentration proportionalen Geschwindigkeit, nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x),$$

wo a die molare Anfangskonzentration des Rohrzuckers, x die jeweilige Konzentration der Glukose oder Fruktose, $\frac{dx}{dt}$ die Zuwachsgeschwindigkeit von x und k die sogenannte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bedeuten. Untersuchungen von Ostwald über die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bei Gegenwart verschiedener Säuren ergaben, daß die Konstante k nicht sowohl von der Art der anwesenden Säure als vielmehr von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Lösung abhängt und dieser einfach proportional ist. Dies erhellt aus der folgenden Tabelle, in der die Inversionskonstanten k für verschiedene Säurelösungen gleicher Aequivalentkonzentration (bezogen auf $k_{HCl} = 100$) den Aequivalentleitfähigkeiten der Säurelösungen (bezogen auf die von HCl = 100) gegenübergestellt sind; die Leitfähigkeiten können als angenähertes Maß der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen dienen.

Katalysierende Säure	Geschwindigkeitskonstante	Aequivalentleitfähigkeit
Salzsäure	100	100
Salpetersäure	100	100
Chlorsäure	104	100
Schwefelsäure	54	59,5
Dichloressigsäure . . .	27	33
Oxalsäure	19	20
Monochloressigsäure . .	5	6,4
Ameisensäure	1,5	2,3
Essigsäure	0,9	0,7

Aehnliches gilt für die Verseifung des Methylacetates durch Säuren und viele andere Reaktionen, die durch Säuren katalysiert werden. In allen diesen Fällen sind offenbar nicht die Säuren als solche die wirksamen Katalysatoren, sondern die infolge ihrer elektrolytischen Dissoziation vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen.

Hat man die Geschwindigkeit, welche eine Lösung bekannter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ($c_{H^{\cdot}}$) z. B. der Rohrzuckerinversion erteilt, ermittelt, so kann man auf Grund der Proportionalität von k und $c_{H^{\cdot}}$

$$k = \text{const.}\ c_{H^{\cdot}}$$

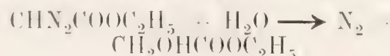
die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in beliebigen anderen Lösungen ($c'_{H^{\cdot}}$) berechnen, wenn deren Inversionskonstante k' durch reaktionskinetische Messungen bestimmt wird:

$$c'_{H^{\cdot}} = \frac{k'}{k} . c_{H^{\cdot}}$$

Diese Methode der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationsbestimmung findet praktische Verwendung. Man bedient sich für nicht zu kleine $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen der Rohrzuckerin-

[1]) Die Konzentration des Wassers bleibt in wässeriger Lösung wegen seines großen Ueberschusses bei der Reaktion praktisch konstant und geht daher in die Geschwindigkeitsgleichung nicht ein.

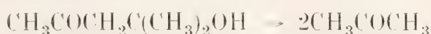
version oder der Methylacetatverseifung, während sich für sehr kleine H·-Ionenkonzentrationen die von Bredig und Fraenkel eingehend studierte Säurekatalyse der Diazoessigsäureäthylester-Spaltung



$$CHN_2COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow N_2 + CH_2OHCOOC_2H_5$$

aufs beste eignet, die sich selbst noch bei H·-Ionenkonzentrationen von der Größenordnung $^1/_{1000}$ n bequem bei Zimmertemperatur gasometrisch verfolgen läßt.

Auch Basen wirken vielfach katalysierend. Die Spaltung des Diacetonalkohols



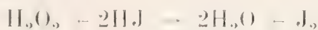
$$CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH \rightarrow 2CH_3COCH_3$$

und der umgekehrte Vorgang, die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol, verlaufen nach Koelichen mit einer der Konzentration der in der Lösung anwesenden OH'-Ionen nahezu proportionalen Geschwindigkeit; der Vorgang läßt sich leicht durch die Volumänderung des Systems messend verfolgen und wird zur Bestimmung von OH'-Ionenkonzentrationen benutzt.

Das Proportionalitätsgesetz gilt ferner u. a. für die katalytische Wirkung des J'-Ions auf die Wasserstoffsuperoxydspaltung (Bredig und Walton, vgl. auch S. 720), für die Cyanionenkatalyse der Benzoinbildung (Bredig und Stern) und viele andere, namentlich monomolekulare Reaktionen, doch kommt ihm keineswegs allgemeine Gültigkeit zu. Insbesondere bei polymolekularen Reaktionen ist der Einfluß des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit meist einer höheren Potenz der Katalysatorkonzentration proportional.

Die Geschwindigkeit der Chlorierung und Bromierung des Benzols ist dem Quadrate der Konzentration des katalysierenden Jodchlorids und Jodbromids proportional (Slator). Aehnlich ist der Einfluß der Salzsäure auf die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür (Kahlenberg). Die Reduktion der Arsensäure durch Jodwasserstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure wird proportional der Menge der letzteren beschleunigt; in Gegenwart von konzentrierterer Schwefelsäure wächst aber die Reaktionsgeschwindigkeit viel rascher, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht.

Die Einwirkung der Katalysatoren beschränkt sich nicht immer auf Veränderungen des Zahlenwertes der Geschwindigkeitskonstanten. Vielfach wird das ganze Gesetz des Reaktionsablaufs verändert, d. h. die Ordnung der Reaktion beeinflußt. Ein Beispiel hierfür bildet die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Molybdänsäure (Brode). Die nicht katalysierte Reaktion



$$H_2O_2 + 2HJ \rightarrow 2H_2O + J_2$$

verläuft nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_1 = k \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{J'}.$$

Bei Gegenwart von Molybdänsäure lagert sich über die Spontanreaktion eine weitere Reaktion, deren Geschwindigkeit der Konzentration des Katalysators und der Jodionen proportional, von der H_2O_2-Konzentration aber unabhängig ist:

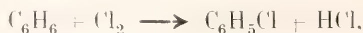
$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_2 = k' \cdot c_{Molybd.} \cdot c_{J'},$$

so daß der Geschwindigkeitsverlauf des Gesamtvorganges der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{dx}{dt}\right]_1 + \left[\frac{dx}{dt}\right]_2 = k\left(c_{H_2O_2} + \frac{k'}{k} \cdot c_{Molybd.}\right) \cdot c_{J'}$$

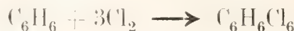
folgt. Ueber den Mechanismus dieser Katalyse s. S. 720.

Mitunter ist auch der Katalysator von Einfluß auf die Reaktionsbahn, nach der sich ein reagierendes Gemisch umsetzt, und somit auch auf die Art der entstehenden Umsetzungsprodukte. Der Katalysator wählt von den verschiedenen Reaktionen, die ein Gemisch unter Verlust an freier Energie eingehen kann, je nach seiner Eigenart die eine oder andere aus (katalytische Reaktionsablenkung). So wirkt Chlor auf Benzol sowohl in der Substitutionsreaktion



$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl,$$

wie in der Additionsreaktion



$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

ein. Bei Anwesenheit von Jodchlorid werden 70 Proz., bei Anwesenheit von Zinnchlorid und Eisenchlorid 100 Proz. des verbrauchten Chlors nach der ersten Gleichung gebunden (Slator). Ein gut durchgearbeitetes Beispiel einer katalytischen Reaktionsablenkung findet sich bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in essigsaurer Lösung. Während die Reaktion bei Abwesenheit von Katalysatoren oder in Gegenwart von Jodion glatt nach



$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} \longrightarrow S_4O_6'' + 2H_2O$$

zu Tetrathionat führt, tritt bei Gegenwart von Molybdänsäure in Spuren daneben die zu Sulfat führende Reaktion



$$4H_2O_2 + S_2O_3'' \longrightarrow 2SO_4'' + 2H^{\cdot} + 3H_2O$$

ein. Je nach den Versuchsbedingungen wird daher das Molarverhältnis des verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds und Thiosulfats zwischen 1:2 und 8:2 liegen (Abel und Baum).

Autokatalyse. Bei den bisher betrachteten katalytischen Erscheinungen blieb die Menge des Katalysators während der Reaktion konstant, der Katalysator ging weder in die Reaktion ein, noch trat er unter den Reaktionsprodukten auf. Diese Beschränkung ist jedoch keineswegs für das Wesen der katalytischen Vorgänge notwendig. Auch ein an der Reaktion beteiligter oder durch sie entstehender Stoff kann katalytisch wirken. Sein Einfluß auf die Geschwindigkeit ist dann ein doppelter: er wirkt 1. wie alle Reaktionsteilnehmer durch Massenwirkung auf die Geschwindigkeit des Vorganges oder ihrer Gegenreaktion, 2. verändert er dank seiner katalytischen Eigenschaften die Geschwindigkeitskonstante. Es liegt auf der Hand, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion während ihres Ablaufes steigen kann, wenn sich ein Katalysator unter den Reaktionsprodukten befindet, und daß sie stärker als infolge der bloßen Konzentrationsabnahme der Reaktionsteilnehmer abnehmen muß, wenn einer der verschwindenden Stoffe als Katalysator fungiert. Man bezeichnet solche Erscheinungen als Autokatalysen.

Handelt es sich beispielsweise um eine monomolekulare Reaktion, die ohne katalytische Einflüsse nach der Gleichung

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k_1(a - x)$$

verlaufen würde, und wirkt der neu gebildete Stoff proportional seiner Konzentration x beschleunigend auf sie ein, so superponiert sich über die Spontanreaktion eine katalytische

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k(a - x),$$

deren Konstante k proportional mit x anwächst:

$$k = k_2 . x.$$

Es folgt für die zu beobachtende Geschwindigkeit des Gesamtvorganges:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = (k_1 + k_2 x)(a - x).$$

Man erkennt leicht aus dieser Gleichung, daß autokatalytische Reaktionen in ihrem Geschwindigkeitsverhalten mitunter von allen anderen Reaktionen völlig abweichen können. Während die meisten isotherm geleiteten Reaktionen mit dem Höchstwert ihrer Geschwindigkeit einsetzen, wächst im Falle der Autokatalyse vielfach (namentlich wenn k_1 klein gegen k_2 ist) die Geschwindigkeit zunächst an, um nach Erreichung eines Maximums wieder abzunehmen.

Ist umgekehrt der verschwindende Stoff der wirksame Katalysator, so erhält man unter sonst gleichen Voraussetzungen wie oben die Geschwindigkeitsgleichung

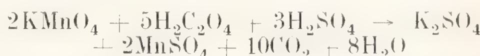
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2(a - x))(a - x)$$
$$= k_1(a - x) + k_2(a - x)^2;$$

die Geschwindigkeit fällt dann im Laufe der Umsetzung rascher ab als bei einer gewöhnlichen Reaktion 1. Ordnung.

Entsprechende Gleichungen lassen sich leicht für Autokatalysen von Reaktionen höherer Ordnung ableiten. Allgemein läßt sich sagen, daß die Ordnung einer Reaktion vermehrt wird, wenn ein in der Reaktionsgleichung auftretender Stoff die Umsetzung katalysiert.

Autokatalysen sind den Chemikern in großer Zahl bekannt. In den meisten Fällen, in denen eine Reaktion träge einsetzt und sich erst allmählich beschleunigt, hat man mit autokatalytischen Wirkungen zu rechnen. So war es schon Millon bekannt, daß reine Salpetersäure nur langsam auf edlere Metalle, wie Kupfer oder Silber, einwirkt. Ist aber erst eine kleine Menge Metall unter Bildung von salpetriger Säure gelöst, so beschleunigt letztere die weitere Auflösung. Setzt man von vornherein etwas salpetrige Säure hinzu, so setzt die Auflösung bereits lebhaft ein.

Bei der titrimetrischen Analyse von Permanganatlösungen durch Reduktion mit Oxalsäure in mineralsaurer Lösung



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

verläuft die Reduktion der ersten zum Ueberschuß der Oxalsäure zufließenden Tropfen des Permanganats selbst beim Erwärmen nur langsam; sobald kleine Mengen von Manganoion in der Lösung gebildet sind, verläuft die weitere Reduktion bedeutend rascher.

Bei der Umwandlung von Oxysäuren in die entsprechenden Laktone



$$\ldots . CH_2OH \ldots . COOH \longrightarrow \ldots . CH_2 \ldots . CO + H_2O$$
$$O$$

wirken die eigenen H·-Ionen der Säuren katalysierend (Hjelt, Henry, Collan). Setzt man der Säure eines ihrer (stark ionisierten) Neutralsalze zu, so wird gemäß dem Massen-

wirkungsgesetz durch den gleichionigen Zusatz die elektrolytische Dissoziation der Säure zurückgedrängt, die H·-Ionenkonzentration also vermindert und dementsprechend auch die Laktonbildung verzögert. So behält eine Lösung von γ-Oxyvaleriansäure bei Gegenwart des Natriumsalzes ihren Titer tagelang fast unverändert bei.

Die Spaltung des Amylacetates in Amylen und Essigsäure wird durch die bei der Reaktion entstehende Säure katalysiert. Obwohl der Gleichgewichtszustand erst bei fast völliger Dissoziation erreicht wird, ist reines Amylacetat keine unbeständige Flüssigkeit; ist jedoch erst eine minimale Dissoziation eingetreten, so wächst die Geschwindigkeit derselben mehr und mehr.

Das Lösungsmittel als Katalysator. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist eine so auffallende und wichtige Erscheinung, daß sie im vorliegenden Zusammenhange kurz berührt werden möge, obwohl sie vielfach nicht als Katalyse im strengen Sinne aufgefaßt wird. Der alte Erfahrungssatz „corpora non agunt nisi fluida" ist zwar in seiner allgemeinen Form sicher unrichtig, trifft aber insofern etwas Wahres, als in der Tat viele Reaktionen, die bei festem oder gasförmigem Zustande der Reaktionsteilnehmer gar nicht oder nur langsam ablaufen, mehr oder weniger glatt vonstatten gehen, sobald die betreffenden Stoffe sich in homogener flüssiger Lösung begegnen. So sind die Lösungsmittel bereits seit langem für die Praxis die „Reaktionsbeschleuniger par excellence", viel länger, als der Begriff der Katalysatoren besteht. Den Einfluß des Lösungsmittels als Katalyse zu deuten, begegnet insofern Schwierigkeiten, als es kaum ein Lösungsmittel gibt, das nicht auf das endgültige Gleichgewicht einer Reaktion spezifisch einwirkt. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß meist sowohl die reagierenden Stoffe wie ihre Reaktionsprodukte durch das Lösungsmittel chemisch verändert, sei es ionisiert, dissoziiert, assoziiert oder in chemische Bindung mit dem Lösungsmittel (Solvate) übergeführt werden. Danach ist das Lösungsmittel nicht einfach ein reaktionsbeschleunigender Fremdstoff, sondern wirkt ganz spezifisch auf die Reaktionsteilnehmer und ihr chemisches Gleichgewicht ein. Bei näherer Betrachtung mancher unzweifelhaft katalytischer Prozesse ergibt sich jedoch, daß auch sie nicht ganz dem idealen Bilde eines Katalysators entsprechen, daß auch bei ihnen mitunter geringe Verschiebungen im Endzustand der Reaktion festzustellen sind (s. u.). Theoretisch ist es ja auch ausgeschlossen, daß die Einführung eines Fremdstoffes in ein reagierendes System ohne jede energetische Wirkung bleibt. Daß diese meist nicht wahrnehmbar ist, liegt an der geringen Konzentration, in der die Mehrzahl der typischen Katalysatoren angewandt wird und bereits deutliche kinetische Wirkungen entfaltet. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, ist die Besonderheit der Lösungsmittelwirkung gegenüber der der Katalysatoren weniger durch eine Wesensverschiedenheit als durch Unterschiede der Mengenverhältnisse bedingt.

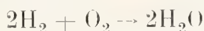
In praktischer Hinsicht leistet die Reaktionsbeschleunigung durch Lösungsmittel meist das gleiche wie die Anwendung von Katalysatoren, namentlich dann, wenn die Reaktionsprodukte sich fest oder gasförmig abscheiden oder leicht vom Lösungsmittel zu trennen sind. Von besonderer Wichtigkeit sind die durch stark ionisierende Medien, z. B. Wasser, eingeleiteten praktisch momentanen Reaktionen ionisierbarer Stoffe (Salzumsetzungen usw.). Sehr mannigfach und noch wenig aufgeklärt ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht ionisierter Stoffe. So erfolgt z. B. nach Mentschutkin die Vereinigung des Aethyljodids mit Triäthylamin zu Tetraäthylammoniumjodid in Acetophenon 719mal, in Benzylalkohol 742mal so rasch wie in Hexan; einen noch größeren Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit stellten v. Halban und Kirsch beim Zerfall der Xanthogensäure in Schwefelkohlenstoff und Alkohol fest, der sich in Aethylalkohol etwa eine Million mal schneller als in Schwefelkohlenstoff abspielt. Versuche, den Geschwindigkeitseinfluß der Lösungsmittel theoretisch auf ihre gleichgewichtsverschiebende Wirkung zurückzuführen, sind ziemlich erfolglos geblieben.

3. Heterogene Katalysen. Auch die Zahl und Mannigfaltigkeit der heterogenen Katalysatoren ist eine sehr große. Dazu kommt, daß viele von ihnen in sehr wechselndem Zerteilungsgrad verwandt werden können und so für die Abstufung ihrer Wirkungen eine Möglichkeit bieten, die bei den homogenen Katalysatoren fehlt. Man unterscheidet makroheterogene und mikroheterogene Katalysatoren. Ist die Phasenabgrenzung des Katalysators gegenüber dem reagierenden System unmittelbar wahrnehmbar (z. B. beim Platinblech oder suspendierten Platinmohr), so liegt ein Fall der ersteren Art vor, befindet sich der Katalysator dagegen in kolloider Suspension (z. B. Platin-Sol), so wird er als mikroheterogen bezeichnet; im letzteren Falle kann die Heterogenität des Systems vielfach,

wenn auch nicht immer, ultramikroskopisch sichtbar gemacht werden.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Grenzflächen zweier Phasen (z. B. fest-flüssig oder fest-gasförmig) sich oft als zur Beschleunigung der verschiedensten Reaktionen geeignet erweisen. Infolgedessen sind gerade Stoffe von großer spezifischer Oberfläche, d. h. fein verteilte oder poröse Stoffe, wie Platinmohr, Blutkohle, Holzkohle, Tonscherben, Bimstein usw., besonders brauchbare Katalysatoren. Doch fehlt es auch nicht an Fällen, wo die zusammenhängenden Wandflächen des Reaktionsgefäßes für den Geschwindigkeitsablauf maßgebend sind.

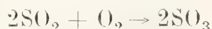
Das bekannteste Beispiel einer heterogenen Katalyse ist die Beschleunigung der Knallgasreaktion



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

durch fein verteiltes Platin, die zuerst im Döbereinerschen Feuerzeug und neuerdings wieder in den bekannten Gasselbstzündern zur Anwendung gelangt ist. Das Platin beschleunigt die an sich bei gewöhnlicher Temperatur unmeßbar langsam verlaufende Vereinigung der beiden Elemente zunächst in seiner unmittelbaren Nähe, gerät infolge der dabei entwickelten Reaktionswärme ins Glühen und bewirkt schließlich die explosionsartige Zündung des gesamten Knallgas- oder Leuchtgas-Luft-Gemisches. Auch andere fein verteilte Stoffe befördern die Wasserdampfbildung; so leitet man Wasserstoff zur weitgehenden Reinigung von Sauerstoffbeimengungen über erhitzten Palladiumasbest.

Von großer Bedeutung ist die Beschleunigung der Schwefeldioxyd-Oxydation zu Schwefelsäureanhydrid



$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

durch fein verteiltes Platin und andere Stoffe, die in dem sogenannten Kontaktverfahren (vgl. auch weiter unten) technische Anwendung gefunden hat.

Die Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen



$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

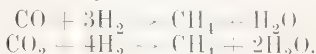
verläuft selbst bei Temperaturen von etwa 1000° noch sehr langsam, wird aber u. a. durch Wolfram, Uran, Osmium, Eisen schon bei 500 bis 700° katalysiert, wovon die Technik ebenfalls neuerdings Gebrauch macht (Ammoniakverfahren von Haber und Le Rossignol).

Nach Untersuchungen von Sabatier und Senderens lassen sich fein verteilte Metalle, wie Platin, Kupfer, Nickel und Kobalt für die katalytische Hydrierung vieler organischer Verbindungen nutzbar machen. So gelingt bei Gegenwart von Nickel leicht die direkte Hydrierung des Benzols zu Hexahydrobenzol



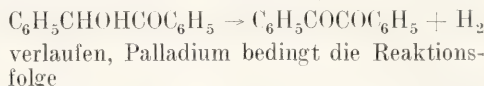
$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12},$$

desgleichen die Reduktion von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu Methan:



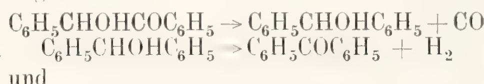
$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O.$$

Obwohl es oft den Anschein hat, als ob mehr der Zerteilungszustand des Katalysators von Bedeutung sei als seine stoffliche Natur, fehlt es doch den einzelnen Stoffen keineswegs an spezifischen Wirkungen. Namentlich auf dem Gebiete der organischen Chemie lassen sich durch Veränderungen des Katalysators und der Bedingungen, unter denen er zur Anwendung kommt, mitunter ganz verschiedene Bahnen des Reaktionsablaufs erzielen. Benzoin wird nach Knoevenagel und Tomascewski bei Gegenwart von Palladium unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, bei Gegenwart von Platin nur unter Abgabe von Wasserstoff zerlegt. Platin läßt die Reaktion nach der Gleichung



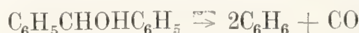
$$C_6H_5CHOHCOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5 + H_2$$

verlaufen, Palladium bedingt die Reaktionsfolge



$$C_6H_5CHOHCOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CHOHC_6H_5 + CO$$
$$C_6H_5CHOHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COC_6H_5 + H_2$$

und



$$C_6H_5CHOHC_6H_5 \rightrightarrows 2C_6H_6 + CO$$

Die Reduktion der Acetylene durch Wasserstoff führt nach Sabatier und Senderens in Gegenwart von Nickel zum entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff, während die Reaktion in Anwesenheit von Kupfer beim Olefin Halt macht.

Aehnliche Reaktionsablenkungen sind auch auf anorganischem Gebiet bekannt. Heiße Lösungen von Hydrazin zerfallen bei Gegenwart von Platinmohr nach der Gleichung



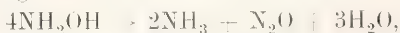
$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2;$$

bei Gegenwart von Baryt- oder Natronlauge dagegen wird gleichzeitig die Reaktion



$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$$

beobachtet (Gutbier). Der Zerfall des Hydroxylamins in alkalischer Lösung folgt bei Gegenwart von Platin der Gleichung



$$4NH_2OH \rightarrow 2NH_3 + N_2O + 3H_2O,$$

während die Spontanzersetzung fast gar kein Stickoxydul liefert und im wesentlichen durch die Gleichung



$$3NH_2OH \rightarrow NH_3 + N_2 + 3H_2O$$

wiedergegeben wird (Tanatar).

Die katalytischen Wirkungen **kolloider Lösungen** sind von denen makroskopisch verteilter Stoffe nicht wesensverschieden. Bredig hat gezeigt, daß zahlreiche katalytische Erscheinungen, die Schönbein für das Platinmohr entdeckt hatte, sich bei kolloiden Platinlösungen wiederfinden. Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff, die Bläuung von schwefelsaurem Jodkalium - Stärkekleister durch Luftsauerstoff, die Oxydation verdünnter Ammoniaklösungen durch Permanganat, die Bleichung des Indigos durch Wasserstoffsuperoxyd und andere Reaktionen werden sowohl durch Platinmohr wie durch kolloide Platinsole katalysiert. Charakteristisch für die kolloiden Katalysatoren sind jedoch die enormen Wirkungen selbst äußerst kleiner Mengen, die sie ihrer gewaltigen Oberflächenentwickelung verdanken. Bredig, der zahlreiche wertvolle Untersuchungen über die Sole von Platin, Iridium, Gold und einiger Metalloxyde ausgeführt hat, wies nach, daß Pt noch in einer Konzentration von 0,000003 g/Liter deutlich katalytisch auf die Zersetzung einer etwa ½ millionenfachen Menge Wasserstoffsuperoxyd wirkt, und daß die untere Grenze für die katalytische Wirksamkeit des kolloiden Goldes nur etwa zwei Größenordnungen höher liegt. Der katalytische Effekt solcher kolloider Metallösungen ist natürlich in hohem Maße von ihrem Zerteilungszustande abhängig. Wird dieser durch koagulierende Einflüsse vermindert, so sinkt die katalytische Kraft des Sols. Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des Pt-Sols folgt die H_2O_2-Zersetzung in neutraler und saurer Lösung der Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x).$$

Die Konstante k wächst mit steigender Katalysatormenge, jedoch rascher als diese.

Auf die bemerkenswerten Analogien, welche zwischen den Wirkungen der Metallsole und denjenigen der organischen Enzyme bestehen, wird weiter unten näher eingegangen.

Zum Verständnis der **kinetischen Gesetzmäßigkeiten**, die sich bei heterogen katalysierten Reaktionen finden, muß man sich vergegenwärtigen, daß Reaktionen homogener Systeme, die unter Vermittelung eingebrachter heterogener Gebilde verlaufen, notwendig in mehrere Teilvorgänge zerfallen müssen, nämlich in 1. die Diffusion der reagierenden Stoffe zur Katalysatoroberfläche. 2. die eigentliche Reaktion innerhalb des Katalysators oder in seiner Oberfläche und 3. die Diffusion der neugebildeten Stoffe vom Katalysator nach außen. Der Geschwindigkeitsablauf, den man beobachtet, wird durch denjenigen des langsamsten Teilvorganges bedingt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß in vielen Fällen die eigentliche Reaktion in der Katalysatorwand sehr rasch verläuft und Vorgang 1 geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann einfach eine Diffusionsgeschwindigkeit, die sich nach dem Konzentrationsgefälle in der Diffusionszone regelt (Theorie von Nernst und Brunner, vgl. den Artikel „Chemische Kinetik“ Bd. II S. 543f.). Verläuft die chemische Reaktion an der Katalysatorwand vergleichsweise sehr rasch, so ist daselbst die Konzentration des reagierenden Stoffes praktisch null. In einer mit wachsender Rührung des Systems abnehmenden, kleinen Entfernung d von der Katalysatorwand wird der reagierende Stoff die gleiche Konzentration a—x haben, die sich jeweils auch im gesamten übrigen Reaktionsraume findet. Das Diffusionsgefälle von der Konzentration a—x bis 0 verteilt sich also auf eine Schicht von der Dicke d; somit ist nach bekannten Prinzipien die jeweilige Diffusions- und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{O.D}{d}(a-x),$$

wo O die Oberfläche der katalysierenden Wand, D der Diffusionskoeffizient des reagierenden Stoffes ist. Die Geschwindigkeit wächst also mit O, d. h. mit steigender Katalysatormenge oder Vergrößerung seiner spezifischen Oberfläche und mit steigender Rührgeschwindigkeit (Abnahme von d). Wegen der Konstanz von O.D/d unter gegebenen Versuchsbedingungen ist die Gleichung formal identisch mit derjenigen einer Reaktion erster Ordnung. Da aber D mit steigender Temperatur nur wenig zunimmt, lassen sich wahre monomolekulare chemische Reaktionen meist leicht durch ihren größeren Temperaturkoeffizienten von Diffusionskatalysen unterscheiden.

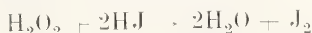
Die obige Gleichung ist sowohl für makroheterogene Katalysen, z. B. für die Zersetzung von H_2O_2 an gut platiniertem Platinblech (H. Heymann), wie für mikroheterogene Katalysen, z. B. für die H_2O_2-Zerlegung durch Bredigsche Platinsole (Nernst, Senter) bestätigt worden. Doch machen sich mitunter verwickeltere Beziehungen geltend, z. B. wenn die Diffusion der reagierenden Stoffe zur katalysierenden Wand durch eine Adsorptionshaut an dieser beeinflußt wird. So konnten Bodenstein und Fink zeigen, daß die Platinkatalyse der SO_2-Oxydation durch eine adsorbierte Haut von Trioxyd gehemmt wird. Handelt es sich, wie bei diesem Beispiel, um die

Reaktion mehrerer Stoffe, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit des langsamer diffundierenden, hier des SO_2, geschwindigkeitsbestimmend, die Reaktionsgeschwindigkeit also von der Konzentration des Sauerstoffs unabhängig.

In anderen Fällen ist es jedoch die chemische Reaktion, der Teilvorgang 2, der als Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion gemessen wird. Ein gut durchgearbeitetes Beispiel hierfür ist die Zersetzung des Antimonwasserstoffs am metallischen Antimon. Der Antimonwasserstoff wird in einer feinen Oberflächenschicht des Antimons adsorbiert und zerfällt innerhalb derselben mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der jeweils adsorbierten SbH_3-Menge (Stock und Bodenstein).

Das Studium der Gesetzmäßigkeiten heterogen katalysierter Reaktionen wird vielfach erschwert durch die Schwierigkeit, den Katalysator in konstanter oder reproduzierbarer Form zu erhalten. Der Einfluß des Zerteilungsgrades wurde bereits oben berührt. Auf andere Störungen wird im folgenden Abschnitt einzugehen sein.

4. Wirkung mehrerer Katalysatoren. „Vergiftungserscheinungen". Die Wirkung zweier oder mehrerer gleichzeitig anwesender Katalysatoren ist durchaus nicht immer additiv. Die Reaktion



$$H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$$

wird sowohl durch Ferrosulfat wie durch Wolframsäure beschleunigt; sind beide Katalysatoren gleichzeitig zugegen, so ist die Beschleunigung geringer, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht (Brode). In anderen Fällen dagegen wird die Wirkung eines Katalysators durch einen zweiten an sich nicht oder wenig wirksamen Fremdstoff sehr gesteigert, so z. B. im Falle der obigen Reaktion die Wirkung des Eisensalzes durch Kupfersulfat. Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch Metallsole wird durch sehr geringe Mengen von Alkalien (Hydroxylionen) aktiviert (Bredig). Wie spezifisch die aktivierende Wirkung eines Stoffes für den einzelnen Katalysator ist, erhellt andererseits die Tatsache, daß OH'-Ionen die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds verzögern.

Besonders ausgeprägte Fälle von Inaktivierung pflegt man in Anlehnung an physiologische Vorstellungen als „Vergiftungserscheinungen" zu bezeichnen. Die Wirkung eines Katalysators wird mitunter durch winzige Spuren eines Fremdstoffes beinahe oder gänzlich aufgehoben. Die Katalyse der Schwefeldioxyd-Oxydation



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

durch fein verteiltes Platin beim Kontaktverfahren wird bei Aufnahme geringster Mengen von Arsen durch den Katalysator gelähmt. Die Röstgase, die der Kontaktmasse zugeführt werden, müssen daher peinlich von Arsen befreit werden; erst durch die Entdeckung dieser Vorsichtsmaßregel ist der Kontaktprozeß lebensfähig geworden. Aehnlichen Vergiftungserscheinungen begegnet man bei der H_2O_2-Zerlegung durch Metallsole; die lähmende Wirkung von Blausäure, Quecksilberchlorid, Schwefelwasserstoff und anderen Stoffen ist eine ungemein intensive; 0,0014 mg HCN/l genügen, um die Wirkung von 2 mg Pt/l auf die Hälfte herabzusetzen (Bredig und Ikeda). Es ist auffallend, daß sich zum Teil gerade solche Stoffe als starke Katalysatorgifte erweisen, die auch als ausgeprägte Gifte des organischen Lebens bekannt sind. Mitunter ist die Giftwirkung keine dauernde, es tritt eine „Erholung" des Katalysators, vereinzelt sogar eine Zunahme der Aktivität über ihren Wert vor der Vergiftung ein, so bei der Vergiftung von Pt-Sol durch CO.

Die Katalysatorvergiftung kann praktische Anwendung finden, wenn man ein Reaktionsgemisch in einem bestimmten Zustand fixieren will.

Negative Katalyse. Manche Reaktionen, die für sich mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen, werden bei Gegenwart geeigneter Fremdstoffe verlangsamt; man bezeichnet diese Erscheinung als negative Katalyse, die betreffenden Fremdstoffe als negative Katalysatoren. Ein gut erforschter Fall von negativer Katalyse ist die Hemmung der durch den Luftsauerstoff bewirkten Oxydation des Natriumsulfits in Gegenwart mannigfacher organischer und anorganischer Verbindungen, wie Benzylalkohol, Benzaldehyd, Isobutylalkohol, Mannit, Glyzerin (Bigelow), Chinin, Morphin, Hydroxylamin, Cyankalium usw. (Young). Der Einfluß der einzelnen negativen Katalysatoren ist ein verschiedener. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits sinkt z. B. auf die Hälfte, wenn 1,4 mg Mannit/l zur 800fachen Menge Natriumsulfit zugesetzt werden. Noch sehr viel stärkere negative katalytische Wirkungen entfaltet das Zinnchlorür. Bekannt ist auch die Empfindlichkeit der leuchtenden Phosphoroxydation gegen negative Katalysatoren. Aethylen, Aether, Terpentin, Chlor, namentlich aber auch Spuren von ätherischen Oelen bringen das Leuchten zum Erlöschen. Auch die reagierenden Stoffe selbst oder ihre Reaktionsprodukte können negativ katalytisch wirken, z. B. das Kohlenoxyd (Bodenstein und Ohlmer) bei der Reaktion



$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

(negative Autokatalyse).

Zur Erklärung negativ katalytischer Erscheinungen läßt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß es sich bei ihnen wohl allgemein um die Lähmung einer positiven Katalyse handelt. Diese Auffassung wird auch auf solche Fälle zu erstrecken sein, in denen das Wirken eines positiven Katalysators bisher nicht offenbar geworden ist. Denn die Erfahrung hat gelehrt, daß viele scheinbar spontan ablaufende Reaktionen in Wahrheit katalytische Reaktionen sind, indem sie durch einen bereits in kleinsten Mengen wirkenden Stoff zum Ablauf gebracht werden, der unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen immer in Spuren zugegen ist und nur durch ganz besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeschlossen werden kann. Beispielsweise sind die scheinbar ganz glatt ohne Mitwirkung fremder Stoffe erfolgenden Reaktionen der Spaltung und Vereinigung des Salmiakdampfes



$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

in Wahrheit durch feinste Spuren von Wasserdampf katalysierte Reaktionen und treten praktisch überhaupt nicht ein, wenn die Stoffe und Gefäße einer intensiven Phosphorpentoxyd-Trocknung unterworfen waren (Baker).

So ist denn auch im Falle der Sulfitoxydation der Nachweis gelungen, daß diese Reaktion bereits in gewöhnlichem destilliertem Wasser durch dessen geringe Verunreinigungen erheblich beschleunigt wird, daß namentlich winzige Spuren von Kupferion, die fast immer im destillierten Wasser vorhanden sind, ungeahnte Wirkungen entfalten und daß man die Verlangsamung der Reaktion durch die oben genannten Stoffe als eine Einwirkung derselben auf positive Katalysatoren (Bindung, Vergiftung) aufzufassen hat (Titoff).

5. Katalyse und Fermentreaktionen. Von einer näheren Beschreibung der fermentativen oder enzymatischen Reaktionen soll im vorliegenden Zusammenhange abgesehen werden, da diese in anderen Abschnitten dieses Handwörterbuches behandelt werden. Nur auf die große Aehnlichkeit, die zwischen den der organischen Lebewelt entstammenden Enzymen und den Katalysatoren besteht, möge kurz hingewiesen werden. Bereits Schönbein sah in der katalytischen Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr das „Urbild aller Gärungen“. In der Folgezeit stellte es sich mehr und mehr heraus, daß die Analogie eine sehr weitgehende ist. Viele Reaktionen werden sowohl durch Fermente wie durch Katalysatoren der unbelebten Natur in gleicher Weise ausgelöst (Zuckerinversion, Stärkeverzuckerung, Fettspaltung, H_2O_2-Zerlegung) und zahlreiche Merkmale und Gesetzmäßigkeiten sind beiden Klassen von Vorgängen eigentümlich.

Es ist Bredigs Verdienst, die Analogien, welche zwischen den Fermenten und den kolloiden Metallsolen (den „anorganischen Fermenten“) bestehen, zuerst am Beispiel der Wasserstoffsuperoxydzerlegung durch Platin-Sol dargelegt zu haben. In beiden Fällen handelt es sich um die Wirkung kolloider Stoffe; auch die Enzymlösungen sind kolloide Lösungen, in denen der wirksame Stoff sich in größter Oberflächenentfaltung suspendiert befindet. Platin- wie Enzymlösungen verändern freiwillig langsam, schneller beim Erwärmen oder durch gewisse Zusätze ihre katalytische Kraft. Mit steigender Temperatur durchschreiten die Platinlösungen ein Optimum ihrer Wirksamkeit, wie dies auch für Enzymlösungen beobachtet worden ist. Durch gewisse Zusätze (Alkali) wird die Aktivität des Platins sehr verstärkt; das gleiche trifft für manche Enzyme zu, die durch Anwesenheit anderer Stoffe (Fe- oder Mn-Salze, sogenannte Koenzyme) überhaupt erst wirksam oder wirksamer gemacht werden. Auf die eigenartigen Vergiftungs- und Erholungserscheinungen anorganischer Fermente wurde oben hingewiesen; sie finden sich auch bei organischen Fermenten. Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds unter dem Einfluß des H_2O_2-spaltenden Fermentes des Blutes, der Hämase, folgt der Reaktionsgleichung 1. Ordnung, wie dies auch für die Platinkatalyse in saurer Lösung gefunden wurde. Vielfach sind allerdings die kinetischen Gleichungen enzymatisch beschleunigter Reaktionen verwickelterer Art. Dies ist nicht verwunderlich, da die Labilität der Enzyme meist eine noch viel größere als die der anorganischen Fermente ist und ihr komplizierter organisch-chemischer Bau leicht Anlaß zu intermediären oder Nebenreaktionen gibt. Dazu kommt, daß bei älteren kinetischen Untersuchungen über die Wirkungsweise der Enzyme vielfach übersehen worden ist, in wie hohem Maße diese von der Reaktion (Acidität oder Alkalität) des Mediums abhängt. Erst bei neueren Untersuchungen von Michaelis, Sörensen u. a. ist diese Fehlerquelle ausgeschaltet und durch geeignete Kunstgriffe für Konstanthaltung der Mediumacidität während der enzymatischen Umsetzungen (z. B. bei tryptischen Spaltungen) gesorgt worden.

Gemeinsam ist vor allem den katalytischen und den enzymatischen Prozessen, daß es sich bei beiden stets um Reaktionen handelt, die an sich bereits möglich sind und durch den anorganischen oder organischen Zusatz nur beschleunigt werden.

Es sind dies durchaus nicht immer nur Spaltungsvorgänge, sondern häufig auch synthetische Prozesse. So vermag Hefeextrakt Maltose aus Glukose, Pankreaslipase Glyzerinmonoleat aus den Komponenten, Hefemaltase Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose aufzubauen.

Auch die Eigentümlichkeit der Enzyme, auf spiegelbild-isomere Verbindungen in verschiedenem Maße einzuwirken, hat neuerdings auf dem Gebiete der rein chemischen Katalysatoren ihr Analogon gefunden, indem es mit Hilfe von optisch aktiven Katalysatoren gelungen ist, racemische Gemische zu spalten (Bredig und Fajans). Es liegt daher nahe, auch den Fermenten einen asymmetrischen Molekularbau zuzuschreiben.

Die große Rolle der katalytisch-enzymatischen Prozesse in der belebten Natur wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die beiden anderen Hilfsmittel, welche die Chemie in unbelebten Systemen zur Geschwindigkeitsregulierung von Reaktionen besitzt, nämlich die Aenderung der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Temperatur, in der belebten Natur meist kaum in Betracht kommen. So verbleibt als einzige Möglichkeit die Reaktionsbeschleunigung und Reaktionsauslese durch Katalysatoren, und diese stehen in der Tat den Organismen in Gestalt ihrer Enzyme in solcher Mannigfaltigkeit zur Verfügung, daß ein und dieselbe Körperflüssigkeit, z. B. das Blut, in den einzelnen Teilen des Organismus zu den verschiedenartigsten Reaktionen befähigt wird.

6. Theorien der Katalyse. Zur Erklärung der katalytischen Erscheinungen sind im Laufe der Zeit zahlreiche mehr oder minder voneinander im Wesen verschiedene Erklärungsversuche gegeben worden, die sich jedoch zum großen Teil weder als fruchtbar noch als der Prüfung zugänglich erwiesen haben. Wie schon erwähnt, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die verschiedenen Reaktionsbeschleunigungen durch Fremdstoffe zum Teil auf sehr verschiedenartigen Ursachen beruhen; infolgedessen braucht das Zutreffen einer theoretischen Vorstellung auf diesem Gebiete die gelegentliche Richtigkeit anderer Erklärungen nicht auszuschließen.

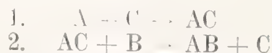
Wir beschränken uns im folgenden auf eine kurze Darlegung der Theorie der Zwischenreaktionen und einer anderen Gruppe von Erklärungsversuchen, die den speziellen Bedingungen der heterogenen Katalyse Rechnung zu tragen bestrebt sind.

Das Wesen einer Katalyse durch Zwischenreaktion veranschaulicht das folgende Schema. Wird die Reaktion



$$A + B \rightarrow AB$$

durch einen Fremdstoff C beschleunigt, so kann man sich vorstellen, daß dieser in einer Teilreaktion zur Bildung einer Verbindung AC dient, die in einem zweiten Teilvorgang wieder zerlegt wird:



1. $A + C \rightarrow AC$
2. $AC + B \rightarrow AB + C$

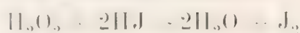
Insgesamt: $A + B + C \rightarrow AB + C.$

Dieses Schema trägt der Tatsache Rechnung, daß der Stoff C sich zum Schluß in seinem ursprünglichen Zustand wieder findet. Im konkreten Fall wird sich allerdings eine derartige Erklärung erst dann als befriedigend erachten lassen, wenn a) ein solches Zwischenprodukt direkt oder indirekt nachgewiesen wird; b) dieses unter den Bedingungen der Reaktion nicht nur zu entstehen, sondern auch wieder zu zerfallen vermag; c) die Teilreaktionen 1 und 2 nachweislich rascher verlaufen als der unkatalysierte Gesamtvorgang.

Die Auffindung einer Verbindung des Katalysators ist also an sich noch kein Beweis für das Vorliegen einer Reaktionsbeschleunigung durch Zwischenreaktion; die aufgefundene Verbindung kann ebensogut Neben- wie Zwischenprodukt sein. Katalytische Reaktionen, die in dem oben bezeichneten Sinne theoretisch völlig durchgearbeitet wären, sind nur in äußerst kleiner Zahl bekannt. Doch kennt man eine Reihe von Fällen, in denen das Vorliegen einer Zwischenreaktion als praktisch sichergestellt anzusehen ist. Vielfach wird es schon durch die chemische Natur eines Katalysators sehr nahegelegt, ihm die Fähigkeit zu Zwischenreaktionen zuzuschreiben. So ist es beispielsweise ganz verständlich, daß sich zur Katalyse von Oxydationsreaktionen gerade die Verbindungen solcher Elemente eignen, die in mehreren Oxydationsstufen (Fe, Mn, Ti usw.) auftreten, bei denen man also mit einer intermediären Reduktion und Oxydation rechnen kann. Die Rolle der Stickoxyde im Schwefelsäure-Bleikammerprozeß ist bereits vor mehr als einem Jahrhundert unter diesem Gesichtspunkt aufgefaßt worden; durch die Isolierung von Zwischenprodukten ist eine Stütze hierfür erbracht worden, wenn auch der Mechanismus gerade dieser Reaktion bisher noch immer nicht restlos aufgeklärt ist.

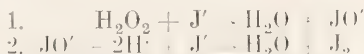
Vielfach gestattet die Form der Geschwindigkeitsgleichung einen Einblick in den Verlauf von Zwischenreaktionen. Diese geben sich oft dadurch zu erkennen, daß die Form der Geschwindigkeitsgleichung eine andere ist, als man nach den Gesetzen der chemischen Kinetik auf Grund der stöchiometrischen Gesamtgleichung des Vorganges erwarten sollte. Ein interessantes und gut erforschtes Beispiel derartiger Reaktionen

ist die katalytische Beschleunigung der schon S. 712 erwähnten Reaktion

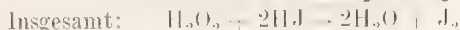


$$H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$$

durch Molybdänsäure (Brode). Der Fall ist von besonderem Interesse, weil sich bereits die unkatalysierte Reaktion als ein in zwei Stufen unter intermediärer Bildung von unterjodiger Säure verlaufender Vorgang erwiesen hat:



$$1.\quad H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$$
$$2.\quad JO' + 2H^{\cdot} + J' = H_2O + J_2$$



$$\text{Insgesamt:}\quad H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$$

Die Teilreaktion 2 verläuft gegenüber 1 sehr rasch, so daß das Zeitmaß der Gesamtreaktion durch das von 1 bestimmt wird. Infolgedessen wurde die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][J']$$ [1])

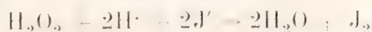
beobachtet. In Gegenwart von Molybdänsäure bildet sich in außerordentlich rascher Reaktion unter Verbrauch von H_2O_2 eine Permolybdänsäure, die ihrerseits mit meßbarer Geschwindigkeit durch J'-Ion wieder reduziert wird. Die Konzentration der Permolybdänsäure ist danach, solange die Reaktion noch im Gange ist, immer gleich derjenigen der eingebrachten Molybdänsäure und die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion somit

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2[MoO_3].[J'].$$

So folgt für die Geschwindigkeit der Gesamt- (unkatalysierten + katalysierten) Reaktion

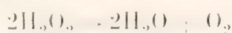
$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][J'] + k_2[MoO_3][J'].$$

Das kinetische Studium der eben betrachteten Oxydationsreaktion



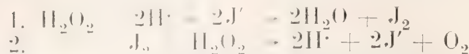
$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2$$

gibt auch einen bemerkenswerten Einblick in den Mechanismus der katalytischen Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodion in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung. Während die Umsetzung von H_2O_2 und J' nach den obigen Darlegungen in saurer Lösung zu freiem Jod führt, wird in neutraler Lösung scheinbar nur die Reaktion



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

beobachtet, bei der die Rolle des Jodions also eine typisch katalytische ist. Es hat sich ergeben (Abel), daß diese Reaktion unter Mitwirkung der erstgenannten, zum freien Jod führenden Reaktion zustande kommt, indem sich die beiden Reaktionen



$$1.\quad H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2$$
$$2.\quad J_2 + H_2O_2 = 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$$



$$\text{Insgesamt:}\quad 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

derart auf gleiches Tempo einregulieren, daß das nach 1 gebildete freie Jod durch 2 gerade wieder beseitigt wird. Diese automatische Regulierung kommt dadurch zustande, daß 2, wie besonders festgestellt wurde, durch Abnahme der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und durch Zunahme der Konzentration an freiem Jod sehr beschleunigt wird. Ist also zunächst 1 im Uebergewicht, so wird die Wasserstoffionenkonzentration vermindert, die Konzentration an freiem Jod vermehrt, und infolgedessen nimmt die Geschwindigkeit von 2 so lange zu, bis das Tempo beider Reaktionen gleich geworden ist. In der Tat kann man auch stets eine ganz geringe Jodausscheidung in der Lösung beobachten; ist diese erst einmal zum Stillstand gekommen, so ist das äußere Gesamtbild eine glatte H_2O_2-Zerlegung.

Nach dem Gesagten ist es verständlich, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch 1 bestimmt wird. Für diese Reaktion wurde oben die Gleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2].[J'].$$

hergeleitet. Da aber, wie dargelegt, im stationären Zustande 2 ebenso rasch wie 1 verläuft und gleichfalls mit dem Verbrauch eines H_2O_2-Moleküls verbunden ist, folgt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zu

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2k_1[H_2O_2].[J'].$$

Die H_2O_2-Zerlegung durch Jodion in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung muß also mit der doppelten Geschwindigkeit als die Jodionoxydation durch H_2O_2 in stärker saurer Lösung erfolgen, was in der Tat experimentell gefunden wurde.

Das eben dargelegte Beispiel ist besonders lehrreich, weil das Zwischenprodukt (Jod) sichtbar wird und bei oberflächlicher Betrachtung des Vorganges leicht für ein unwichtiges Nebenprodukt gehalten werden kann. Unterdrückt man aber durch Zusatz von Thiosulfat die Ausscheidung von freiem Jod, so bleibt auch die O_2-Entwickelung aus.

Sehr deutlich gibt sich das Auftreten eines Zwischenstoffes u. a. auch bei der Zerlegung von H_2O_2-Lösungen an blanken Quecksilberflächen kund; man beobachtet dabei das abwechselnde Entstehen und Verschwinden eines dünnen, bronzefarbenen Oxydhäutchens. An die Bildung und Zersetzung dieses Häutchens ist die O_2-Entwicke-

[1]) Die Ausdrücke in eckigen Klammern bedeuten die molaren Konzentrationen der betreffenden Stoffe.

lung gebunden. Ist es verschwunden oder bedeckt es die ganze Oberfläche, so stockt die Gasentwickelung. Die Erscheinung verläuft periodisch und ist ein Beispiel der sogenannten pulsierenden Katalyse (Bredig, Weinmayr, v. Antropoff).

Ueber die Bedeutung der Zwischenstoffe für die „induzierten" Reaktionen vgl. den Artikel „Chemische Kinetik" Bd. II S. 521f.

Zwischenstoffe sind also nach obigem sowohl bei homogenen wie bei heterogenen Katalysen festgestellt worden. Doch dürfte bei den letzteren die Ursache der Reaktionsbeschleunigung oft mehr auf physikalischem Gebiet zu suchen sein. Dafür spricht schon die Tatsache, daß vielfach die gleichen Wirkungen durch chemisch ganz verschiedenartige Stoffe (Kohle, Platin, Porzellan) hervorgerufen werden, denen nur eines, nämlich die Entfaltung einer großen Oberfläche, gemeinsam ist. Es ist sicher, daß die Adsorption (oder feste Auflösung) der reagierenden Gase oder flüssig gelösten Stoffe an oder in jenen Materialien oft die ausschlaggebende Rolle spielt; wie aber innerhalb des adsorbierenden Katalysators der raschere Reaktionsablauf bewirkt wird, bleibt im großen und ganzen noch unaufgeklärt oder wenigstens nicht eindeutig festgestellt. Man kann unter Benutzung kapillartheoretischer Vorstellungen annehmen, daß sich die adsorbierten Stoffe innerhalb der Adsorptionsschicht im Zustande erhöhten Druckes und erhöhter Konzentration befinden, und demgemäß die Reaktionsbeschleunigung einfach auf eine Konzentrationserhöhung zurückführen. Dieser rein physikalischen Auffassung stehen solche mehr chemischer Art gegenüber. Die reagierenden Stoffe können sich innerhalb der reaktionsbeschleunigenden Wand in einem anderen molekularen Zustande als außerhalb befinden, z. B. zusammengesetzte Moleküle in ihre Atome gespalten oder in Ionen übergeführt und infolgedessen reaktionsfähiger werden. Oder aber man verzichtet auf jede nähere Deutung und sieht in dem heterogenen Katalysator einfach ein Medium höherer Reaktionsgeschwindigkeit, indem man die hohe Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Wahl des Mediums (vgl. S. 714) als gegebene Erfahrungstatsache zugrunde legt.

Ein anschauliches Modell der heterogenen Katalyse gibt das folgende Beispiel: Silbernitrat und Chlorwasserstoff bilden in trockenem Aether keine merklichen Mengen von Chlorsilber. Sind aber Wassertröpfchen im Aether suspendiert, so diffundieren die beiden Stoffe in die Wassertröpfchen hinein und setzen sich infolge der dort stattfindenden Ionisation momentan zu AgCl und HNO_3 um; durch Nachdiffusion der reagierenden Stoffe wird die Reaktion in kurzer Zeit vervollständigt (Bredig, Hughes).

7. Katalyse und chemisches Gleichgewicht. Würde ein katalytisch wirkender Fremdstoff, der sich im Anfangs- und Endzustande der katalysierten Reaktion unverändert vorfindet, das endgültige chemische Gleichgewicht der Reaktion beeinflussen, d. h. ihm eine andere Lage (Massenwirkungskonstante) verleihen, als sie bei Abwesenheit von Katalysatoren beobachtet wird, so könnte man durch wiederholte Einführung und Entfernung des Katalysators in das Reaktionsgemisch beliebige Mengen von nutzbarer Arbeit isotherm aus Wärme gewinnen. Dies ist aber nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht möglich. Somit ergibt sich die Folgerung, daß Katalysatoren keinen Einfluß auf das chemische Gleichgewicht haben dürfen. Dies ist mehrfach scharf bestätigt worden, z. B. für das Gleichgewicht der Acetonkondensation zu Diacetonalkohol, für die Dissoziation des Schwefeltrioxyds und andere Reaktionen.

Faßt man das chemische Gleichgewicht als einen dynamischen Zustand auf, in dem die beiden Gegenreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen und sich daher in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben, so ergibt sich die theoretische Forderung, daß der Katalysator Reaktion und Gegenreaktion im Gleichgewicht in gleichem Maße beschleunigen muß. Hierin ist jedoch nicht die Folgerung enthalten, daß auch die Anfangsgeschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion prozentisch gleich stark vermehrt werden müssen.

Die Wirkung der Enzyme auf reversible Gleichgewichtsprozesse müßte die nämliche sein, doch hat sich bei ihnen namentlich die an zweiter Stelle erwähnte theoretische Folgerung nicht immer bestätigen lassen. Doch muß betont werden, daß auch bei anorganischen Katalysatoren Fälle aufgefunden worden sind, bei denen sich Anomalien ergaben. Man wird hier sowohl wie namentlich bei den Enzymen mit Bildung von Zwischenverbindungen und bleibenden chemischen Veränderungen der reaktionsbeschleunigenden Stoffe zu rechnen haben und dürfte bei näherer Untersuchung stets finden, daß die zugesetzten Fremdstoffe sich auch energetisch an der Umsetzung beteiligen, sich also mehr oder weniger von dem Bilde eines „idealen Katalysators" entfernen.

8. Anwendungen der Katalyse. Um die Bedeutung der Katalysatoren für die Technik zu verstehen, braucht man sich nur des Grundsatzes „Zeit ist Geld" zu erinnern. Für die Technik kann es nicht

genügen, wenn das thermodynamische Gleichgewicht einer Reaktion weitgehend zugunsten der gewünschten Erzeugnisse gelegen ist, aber nur mit geringer oder gar verschwindend kleiner Geschwindigkeit erreicht wird. Von den beiden üblichen Mitteln zur Geschwindigkeitssteigerung: Erhöhung der Konzentration der reagierenden Stoffe und Erhöhung der Temperatur, ist das erstere meist nur in beschränktem Maßstabe anwendbar und findet bei Gasen in der Druckfestigkeit der Apparatur, bei gelösten Stoffen in der Löslichkeit eine Grenze, während die Erhöhung der Temperatur zwar immer zu einer Beschleunigung führt, oft aber mit einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts verknüpft ist, welche die im Endzustande erreichbare Ausbeute ungünstig beeinflußt. So ist z. B. das Gleichgewicht des Kontaktverfahrens



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

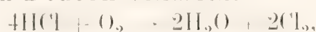
oder der Ammoniakbildung aus den Elementen



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

bei denjenigen Temperaturen, bei denen eine rasche spontane Einstellung erfolgt, so weit zugunsten der Ausgangsstoffe gelegen, daß eine wirtschaftliche Ausnutzung unmöglich wird. In beiden Fällen ist es durch Anwendung von Katalysatoren (s. o.) gelungen, die Prozesse bei mäßig hohen Temperaturen durchzuführen, bei denen die Gleichgewichte noch hinreichend weit zugunsten der rechten Seiten der Reaktionsgleichungen liegen; im Falle der Ammoniakbildung ist allerdings zur Erzielung wirtschaftlich in Betracht kommender Ausbeuten auch noch die Anwendung hoher Drucke (200 Atmosphären) erforderlich (Haber).

Der katalytischen Wirkungen der Stickoxyde beim alten Bleikammerprozeß wurde bereits oben gedacht. Für die Darstellung des Chlors spielte die katalysierende Wirkung der Kupfersalze (auf Bimstein) eine Rolle im Deacon-Verfahren:



$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2,$$

der allerdings heute durch modernere Chlorgewinnungsverfahren abgelöst ist.

Ungemein mannigfaltig ist die Ausnutzung katalytischer Beschleunigungen in der organischen Chemie. Die Anwendung des Aluminiumchlorids nach Friedel-Crafts zur Einführung von Alkylgruppen in aromatische Verbindungen, des Jods für Chlorierungen, des Magnesiums bei Grignard-Reaktionen, des Vanadinchlorürs bei der Anilinschwarzdarstellung, die Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure durch Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber (zur Indigodarstellung), die eleganten Oxydationen organischer Verbindungen durch das reaktionsträge Chlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd nach K. A. Hofmann sind aus der Fülle der Tatsachen herausgegriffene Beispiele, welche die Vielseitigkeit der katalytischen Methoden veranschaulichen sollen. Die Wasserstoff übertragende Wirkung der kolloiden Platinmetalle gestattet nach Paal, mannigfache Hydrierungen ohne Temperaturerhöhung auszuführen, und die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von fein verteiltem Nickel nach Sabatier und Senderens findet neuerdings in der Industrie zur Härtung von Thran und Oelen („gehärtete Oele“) Anwendung.

Auch in der analytischen Chemie begegnet man katalytischen Methoden. Wie S. 711 erwähnt, liefern gewisse katalytische Umsetzungen die Möglichkeit zur Bestimmung von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentrationen. Die Anwendung derartiger Methoden erstreckt sich nicht nur auf die Zwecke der anorganischen und physikalischen Chemie, sondern ist auch praktischen Aufgaben, z. B. der Analyse des Weines, dienstbar gemacht worden.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Darstellung, auf die zahllosen enzymatischen Vorgänge einzugehen, die in der organischen und technischen Chemie, z. B. im Gärungsgewerbe, Anwendung finden. Erwähnt sei nur noch, daß sich auch die Medizin fermentative Prozesse zunutze macht, und zwar zu diagnostischen Zwecken, z. B. zur Funktionsprüfung sezernierender Organe oder bei der Abderhaldenschen Schwangerschaftsreaktion.

Literatur. ***Ostwald***, *Allgemeine Chemie Bd. II, 2. 2. Aufl.* — ***Derselbe***, *Ueber Katalyse. Vortrag 1901.* — ***Nernst***, *Theoretische Chemie. 7. Aufl., 1913.* — ***Bredig***, *Anorganische Fermente. 1901.* — ***W. Herz***, *Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse), 1906.* — ***Woker***, *Die Katalyse I 1910.* — *Während der Drucklegung dieses Aufsatzes erschien:* ***E. Abel***, *Ueber Katalyse. Zeitschr. f. Elektrochemie Bd.* 19, *S. 933, 1913.*

H. Pick.

Katarakt.

Katarakt = Stromschnelle. Anfangs- oder Endstadium eines Wasserfalls (vgl. den Artikel „Flüsse“).

Kathodenstrahlen.

1. Erzeugung von Kathodenstrahlen. 2. Eigenschaften der Kathodenstrahlen. 3. Messungen an Kathodenstrahlen. a) Der Kathodenfall. b) Kathodenstrahlen im elektrostatischen Feld.

c) Kathodenstrahlen im magnetischen Feld. d) Energie und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. e) Zählung der Kathodenstrahlteilchen. f) Magnetisches Feld der Kathodenstrahlen. g) Druck der Kathodenstrahlen. 4. Fluoreszenzerregung und chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. 5. Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen. Sekundäre Kathodenstrahlen. 6. Kathodenzerstäubung. 7. Braunsche Röhre.

1. Erzeugung von Kathodenstrahlen. Um die vielen beim Durchgang der Elektrizität in verdünnten Gasen auftretenden Erscheinungen zu studieren, bedient man sich am besten der Geißlerschen Röhren; es sind dies Glas- oder Quarzröhren von mannigfachen Formen, die zwei oder mehr Platindrähte, die sogenannten Elektroden, eingeschmolzen enthalten. Verbindet man diese mit einem Induktorium, einer Influenzmaschine oder einer Hochspannungsbatterie und evakuiert auf 200 bis 100 mm, so geht die Elektrizität in Form eines Lichtstreifens über. Bei ungefähr 1 mm Druck hat man ein anderes Bild (Fig. 1). Um die Anode a breiten sich, wenn der Gasinhalt aus Luft besteht, rötliche Schichten aus, die häufig sehr verwaschen sind; es ist dies das sogenannte „positive Licht". Hierauf folgt ein großer, dunkler Raum p h, der Faradayscher dunkler Raum, auch dunkler Trennungsraum genannt. Unmittelbar an die Kathode K lagert sich eine kleine leuchtende Schicht b, auf die ein kleiner dunkler Raum, dunkler Kathodenraum, folgt. An diesen schließt sich violettes Licht G, das sogenannte negative Glimmlicht an.

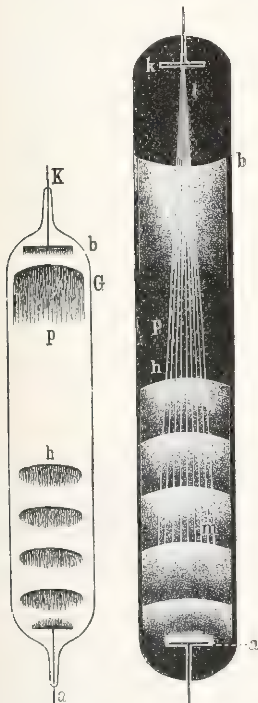


Fig. 1.

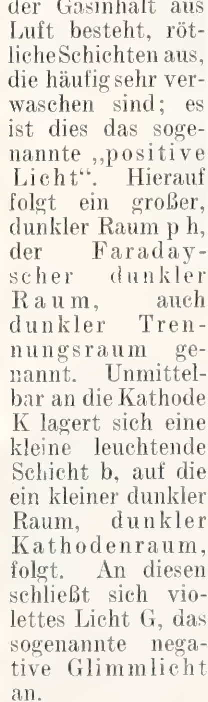


Fig. 2.

Evakuiert man beträchtlich tiefer, so erscheint ein anderes Bild (Fig. 2). Das Glimmlicht schiebt sich immer weiter vor und drängt die positiven Schichten zurück. In der Mitte der Kathode tritt ein violetter Lichtbüschel l auf, welcher bei weiterer Verdünnung sich immer weiter in das Rohr erstreckt. Er durchdringt das Glimmlicht b, welches verwaschener und unscheinbarer wird, und durchsetzt den Faradayschen dunklen Raum ph und die positiven Schichten. Diese Strahlen sind die von Plücker entdeckten Kathodenstrahlen. Ihre Haupteigenschaften sind von Hittorf im Jahre 1869 in seiner grundlegenden Abhandlung: Ueber die Elektrizitätsleitung in Gasen festgestellt worden. Diese Arbeit fand nicht die Beachtung, welche sie verdiente, so konnte es kommen, daß Crookes im Jahre 1874 im wesentlichen dieselben Erscheinungen wie Hittorf fand und als neu beschrieb. Hat somit auch Crookes nicht viel Neues auf diesem Gebiet entdeckt, so gebührt ihm doch das große Verdienst, durch eine Reihe von glänzenden Vorlesungsversuchen dies Kapitel mit zu dem populärsten der ganzen Physik gemacht zu haben. Hierzu trug auch wohl viel bei die von ihm behufs Erklärung der aufgefundenen Erscheinungen aufgestellte, scheinbar sehr phantastische Hypothese, nach der die Materie in den Entladungsröhren sich in einem vierten Aggregatzustand befinden sollte, und zwar sollten die Kathodenstrahlen bestehen aus von der Kathode fortgeschleuderten, negativ geladenen Teilchen der Urmaterie. Hierauf werden wir später zurückkommen.

Es gibt noch eine Reihe von anderen Methoden, um Kathodenstrahlen zu erzeugen. Wie A. Wehnelt (1903) gefunden hat, gehen sie bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen von gewissen negativ geladenen, rotglühenden Oxyden aus; namentlich wirksam sind CaO, SrO und BaO, ferner die Oxyde der Metalle der Magnesiumgruppe und die der Erdmetalle. Wahrscheinlich würden auch die Oxyde der Alkalien dieselben Erscheinungen zeigen, doch verdampfen sie so schnell, daß eine nähere Untersuchung nicht möglich ist. Diese Kathodenstrahlen treten bei Rotglut auf und hören bei Weißglut als scharf begrenztes Bündel auf zu existieren.

Auch von zur Weißglut erhitzten Metalldrähten gehen Kathodenstrahlen aus. Ihre Eigenschaften werden im Kapitel: Glühelektrische Erscheinungen eingehend behandelt werden.

Wenn man eine Entladungsröhre an einer Stelle verengt, so gehen von dieser Stelle Kathodenstrahlen aus, die sogenannten Striktionskathodenstrahlen. Ihre Eigenschaften sind besonders von A. Reiger (1905) untersucht worden.

Ferner lassen sich Kathodenstrahlen erzeugen durch Bestrahlen von negativ geladenen Körpern mit Licht (Hallwachseffekt). Hierbei sind besonders ultraviolette Strahlen wirksam (vgl. lichtelektrische Erscheinungen).

Eine fortdauernd wirkende Quelle von Kathodenstrahlen haben wir in den radioaktiven Körpern; diese werden vielfach β-Strahlen genannt (vgl. den Artikel „Radioaktivität").

Schließlich entstehen Kathodenstrahlen bei manchen chemischen Prozessen. Die Legierungen von Kalium und Natrium, festes Natrium und das Amalgam des Lithiums senden bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung einer angelegten Spannung Kathodenstrahlen in dem Augenblick ihrer Reaktion mit einem chemisch stark wirksamen Gase wie Wasserdampf, Chlorwasserstoff, Joddampf usw. aus; in den chemisch indifferenten Gasen Wasserstoff und Stickstoff treten sie nicht auf. Die Erscheinung ist von Haber und Just (1909 bis 1911) entdeckt und näher untersucht worden.

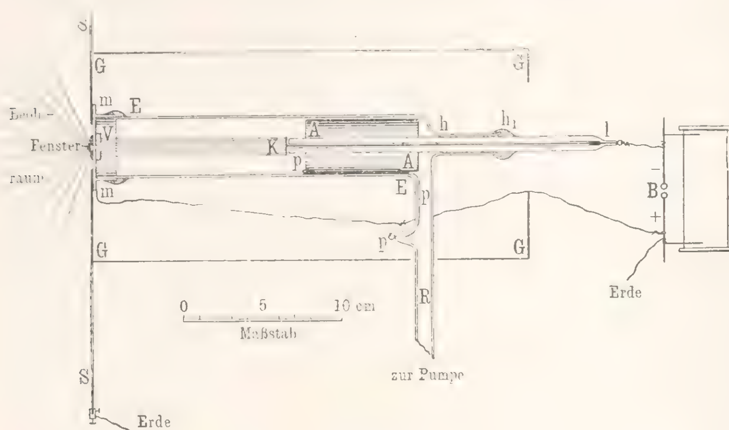


Fig. 3.

Eine besondere Art von Kathodenstrahlen nennt man Lenardstrahlen. Es sind dies Kathodenstrahlen, welche durch dünne Aluminiumfolie oder ein anderes Metall (das sogenannte Fenster) hindurchgegangen sind. Den hierzu benutzten Apparat zeigt Figur 3. K ist die Kathode, eine kreisförmige Aluminiumscheibe; sie sitzt an einem langen Stiele, welcher ganz von dem sehr dickwandigen Glasrohr Kl umhüllt wird und welcher bei l eingeschmolzen ist. Das Glasrohr paßt in den Hals hh, der Entladungsröhre und ist daselbst bei h luftdicht abgeschlossen. Die Anode A A ist ein Stück Messingrohr, das knapp in das Entladungsrohr paßt und den Stiel mit der Kathode K vorstehen läßt. Der Platindraht ppp hält die Anode in ihrer Lage fest und vermittelt die Zuleitung; er ist eingeschmolzen in das zur Pumpe führende Rohr R. Der Kathode gegenüber ist das Entladungsrohr durch eine starke in der Mitte durchbohrte, angekittete Metallkapsel mm luftdicht verschlossen. Ueber die Oeffnung ist ein Aluminiumblättchen gelegt und durch Kitt luftdicht befestigt. Der Vorschirm V läßt nur eine kleine Oeffnung für die Kathodenstrahlen frei. Ein Blechgefäß GG mit einer Oeffnung beim Fenster umgibt das Entladungsrohr. Auf die mit diesem Apparat angestellten Untersuchungen werden wir im Abschnitt „Absorption der Kathodenstrahlen" zurückkommen.

2. Eigenschaften der Kathodenstrahlen. Die Kathodenstrahlen besitzen eine Reihe von bemerkenswerten Eigenschaften. Ueberall wo sie auf gewöhnliches Glas auftreffen, erzeugen sie eine intensive grüne Fluoreszenz, bei Bleiglas eine bläuliche; nicht nur Glas, sondern unzählige andere Körper werden zum Selbstleuchten erregt. Zur Demonstration dieser Eigenschaft bedient man sich vielfach der von Crookes konstruierten in Figur 4 abgebildeten Rohre. Das mit sehr verdünnter Luft gefüllte zugeschmolzene Gefäß enthält eine Reihe von Mineralien. Verbindet man die beiden Elektroden N und P mit dem Induktorium, so senden die von den Kathodenstrahlen getroffenen Steine intensives Licht aus; Rubine leuchten prachtvoll rot, Smaragd karmoisinrot usw.

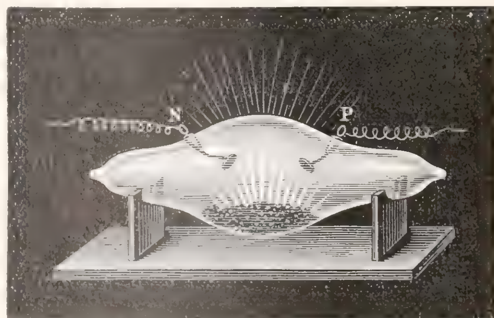


Fig. 4.

Die Kathodenstrahlen treten nahezu senkrecht aus der Kathode aus und breiten sich geradlinig aus. Diese Tatsache bewies zuerst Hittorf mit Hilfe des rechtwinkelig

gebogenen Rohres bca (Fig. 5). Ist dasselbe nicht sehr weit ausgepumpt, so geht die Entladung von der Anode a zur Kathode b um die Ecke. Sobald aber die Kathoden-



Fig. 5.

strahlen auftreten, breiten diese sich geradlinig bis zur Wand c aus und erregen hier das Glas zum Fluoreszieren. Noch deutlicher kann man diese geradlinige Ausbreitung mit Hilfe des in Figur 5a abgebildeten, von Crookes konstruierten Gefäßes demonstrieren. a ist die Kathode, b ist ein Kreuz aus Aluminium, das mit dem + Pol verbunden ist und sich durch Neigen der Röhre umwerfen läßt. Die Kathodenstrahlen breiten sich von a schwach divergierend aus und erregen überall die Glaswand zum Leuchten; nur an den Stellen, die durch das Kreuz gedeckt sind, sieht man einen Schatten d.

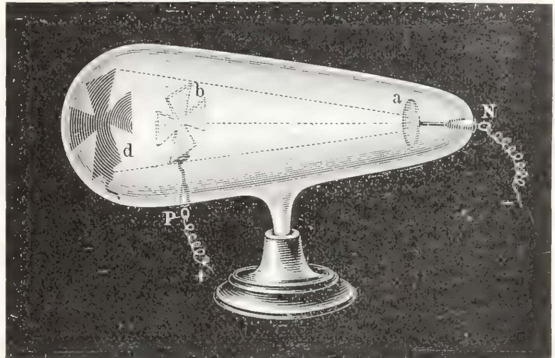


Fig. 5a.

Kathodenstrahlen vermögen leichte Körper in Bewegung zu setzen, wie zuerst Crookes fand. Zur Demonstration dieser Erscheinung bedient man sich gewöhnlich des in Figur 6 abgebildeten Apparates. In dem sehr weit ausgepumpten Rohr befinden sich zwei Elektroden und außerdem eine gläserne Schienenbahn, auf der die Achse eines kleinen Rädchens rollt. Die Speichen desselben tragen Glimmerblättchen, welche gewöhnlich mit phosphoreszierenden Substanzen bestrichen sind. Sobald die Kathodenstrahlen auf das Rädchen treffen, rotiert es und eilt der positiven Elektrode zu.

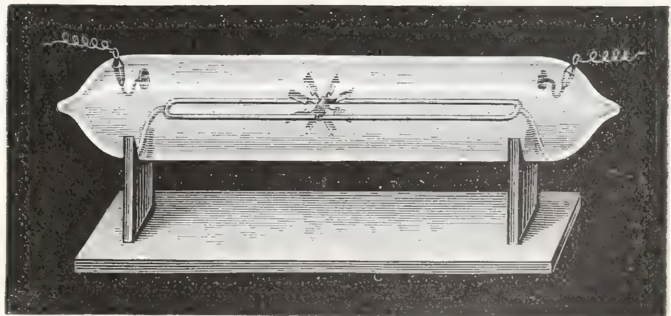


Fig. 6.

Kathodenstrahlen erwärmen die Körper, auf welche sie treffen, sehr stark. So wird das Glas, auf welches sie fallen, warm, ja sogar, wenn die Strahlen intensiv genug sind, weich, so daß die Röhre eingedrückt wird. Diese Wärmeentwicklung zeigt der in Figur 7 abgebildete Apparat sehr schön. Die Kathode a besteht aus einem Hohlspiegel, so daß alle Kathodenstrahlen, die, wie wir vorhin gesehen haben, geradlinig austreten, in einem Brennpunkt vereinigt werden. Bei b befindet sich ein dünnes Platin- oder Iridiumblech. Nach kurzer Zeit glüht das Metall, ja schmilzt sogar, wenn man einen großen Induktionsapparat anwendet.

Kathodenstrahlen werden von allen Körpern sehr stark absorbiert. Dünne Glasplatten, in ihren Weg gestellt, fluoreszieren hell, lassen aber nichts hindurch. Erst Hertz (1891), E. Wiedemann und H. Ebert wiesen gleichzeitig nach, daß dünne Metallschichten durchlässig sind. Auf Grund dieser Beobachtung gelang es Lenard Kathodenstrahlen aus der Röhre hinaus in die Atmosphäre treten zu lassen (vgl. Fig. 3).

Kathodenstrahlen werden, wie zuerst Hittorf fand, durch den Magneten abgelenkt, sie verhalten sich hierbei, wie ein biegsamer Leiter, der nur an einem Ende und zwar an der Kathode befestigt ist. Bewegt man den Magneten in der Nähe der Entladungsröhre, so wandert der Fluoreszenzfleck hin und her. Crookes zeigte dies mit Hilfe des Apparates Figur 8. Von der Kathode N geht ein Kathodenstrahlbündel aus und fällt auf einen Glimmerschirm dd, welcher

bei e ein Loch enthält, so daß nur ein schmales Bündel in das Rohr eintritt. f ist ein Glimmerschirm, welcher mit einer fluoreszierenden

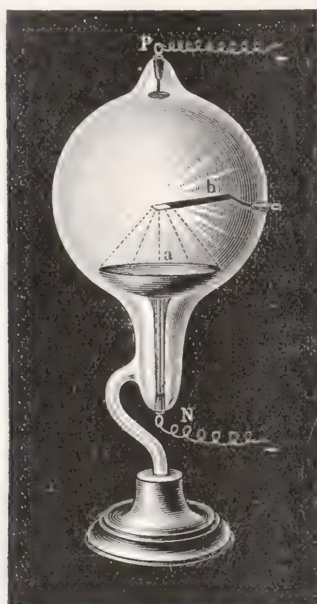


Fig. 7.

Masse bestrichen ist. Ist kein Magnet in der Nähe, so sieht man einen hellen Phosphoreszenzstreifen, welcher der Röhre parallel verläuft. Nähert man den Magneten, so wird er abgelenkt und nimmt beispielsweise die Lage eg an; bei Kehrung des Magneten schwebt er nach oben.

Die positive Lichtsäule verhält sich dagegen gegenüber dem Magneten wie ein beweglicher Leiter, der mit der positiven und negativen Elektrode verbunden ist und man kann daher mit ihr alle Versuche über die Einwirkung eines Magneten auf einen beweglichen Strom anstellen.

Auch durch elektrostatische Einflüsse werden Kathodenstrahlen abgelenkt. Nähert man ihnen einen positiv geladenen Körper, so werden sie angezogen; bei Gegenwart eines negativ geladenen werden sie abgestoßen. Die aus dem kleinen Hohlzylinder a (Fig. 9) austretenden Kathodenstrahlen pflanzen sich geradlinig fort. Bringt man aber in die Nähe einen gegen ihre Achse normalen Draht b an, als zweite Kathode, so biegt sich der Strahlkegel von ihm ab, um jenseits der Knickung wieder geradlinig zu verlaufen. Von Goldstein, welcher diese und ähnliche Erscheinungen eingehend untersucht hat, ist hierfür der Name Deflexion den Kathodenstrahlen eingeführt worden.

Wenn Kathodenstrahlen durch ein Gas gehen, so verwandeln sie es in einen Leiter; das Gas wird ionisiert, d. h. zerfällt in positiv und negativ geladene Teilchen.

Von den Stellen, welche von Kathodenstrahlen getroffen werden, gehen neue Strahlen aus, die sogenannten Röntgenstrahlen, deren Eigenschaften an anderer Stelle besprochen werden sollen (vgl. den Artikel „Röntgenstrahlen").

Kathodenstrahlen führen eine Ladung und zwar eine negative mit sich. Die früheren

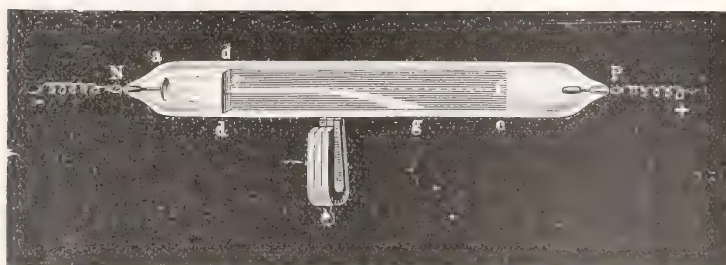


Fig. 8.



Fig. 9.

Versuche hierüber haben zu sehr widersprechenden Resultaten geführt, erst im Jahre 1895 gelang es J. Perrin, diesen Nachweis unzweideutig zu führen, indem er Kathodenstrahlen in einen mit einem Elektroskop verbundenen Faradayschen Käfig fallen ließ. Der benutzte Apparat stellt die Figur 10 dar. ABCD ist ein kleiner metallischer, allseitig mit Ausnahme einer kleinen Oeffnung α geschlossener Zylinder. Durch einen eingeschmolzenen Platindraht S ist er mit

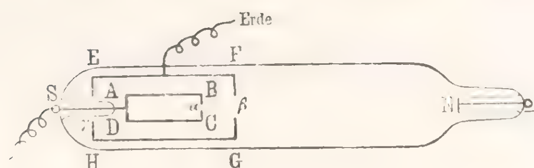


Fig. 10.

dem Elektroskop verbunden. EFGH ist ein größerer zur Erde abgeleiteter Zylinder, ebenfalls mit einem Loch β. Da er zur Erde abgeleitet ist, so schützt er den inneren Zylinder gegen elektrostatische Einflüsse. Dies ist besonders wichtig, da die einander widersprechenden Ergebnisse der früheren Forscher hiervon herrührten. N ist die Kathode; die Anode, welche mit EFGH verbunden ist, ist also zur Erde abgeleitet.

Sobald Kathodenstrahlen von N in den Faradayschen Käfig fielen, lud sich das Elektroskop stets negativ. Um dies noch schärfer zu beweisen, bestrich Perrin die Vorderseite des äußeren Zylinders EFGH mit einer phosphoreszierenden Substanz. Sobald nun die Kathodenstrahlen durch einen Magneten abgelenkt wurden, so daß sie nicht mehr durch die Oeffnung α in den inneren Zylinder fielen, zeigte das Elektroskop keine Ladung. Dieser Versuch gelang stets, selbst wenn die ablenkenden Kräfte so schwach waren, daß die Kathodenstrahlen gerade an dem Loch vorbeigingen und die Vorderseite des äußersten Zylinders trafen. Trotz intensivster Fluoreszenz war dann keine Spur einer Ladung zu beobachten. Daß die negative Ladung nicht elektrostatischer Natur war, ging auch daraus hervor, daß man das Loch β mit einem dünnen Aluminiumblättchen, das für Kathodenstrahlen durchlässig ist, bedecken konnte, ohne daß die negative Ladung verschwand. Sie war zwar schwächer als vorher, aber dies erklärt sich daraus, daß das Aluminium einen Teil der Kathodenstrahlen absorbierte.

Diese Versuche sind wegen ihrer großen Bedeutung für die Theorie von einer Anzahl von Forschern wiederholt worden, wobei die Versuchsbedingungen mannigfach abgeändert wurden.

Die Ergebnisse von Perrin lassen sich in zweierlei Weise deuten; entweder führen die Kathodenstrahlen stets eine negative Ladung mit sich als etwas ihrer Natur nach von ihnen Unzertrennliches, oder die beobachtete Erscheinung rührt daher, daß sich der bestrahlte feste Körper in Berührung mit dem elektrisch leitenden Gase negativ lädt, in ähnlicher Weise, wie ein Metall beim Eintauchen in eine leitende Flüssigkeit stets eine Ladung zeigt. Daß nur die erstere Deutung richtig ist, zeigte Lenard (1898) durch einen Versuch aus dem hervorgeht, daß Kathodenstrahlen auch durch den leeren, von Materie möglichst befreiten Raum ihre Ladung mit sich führen. Er ließ die Strahlen durch ein Aluminiumfenster durch einen bis aufs äußerste evakuierten Raum, der auf — 20° abgekühlt war, treten. Sie passierten dann zwei zur Erde abgeleitete Diaphragmen und gelangten durch eine kleine Oeffnung in das Innere einer zylindrischen, ebenfalls zur Erde abgeleiteten geschlossenen Hülle, längs deren Achse sie verliefen, bis sie auf eine in der Hülle angebrachte isolierte dicke Aluminiumplatte, welche mit dem Elektroskop verbunden war, treten. Sobald Kathodenstrahlen in den Beobachtungsraum traten, sammelte sich sofort eine negative Ladung auf der auffangenden Platte. Aus allen diesen Versuchen ergibt sich somit auf das unzweideutigste, daß Kathodenstrahlen stets eine negative Ladung mit sich führen.

Im Vorhergehenden sind die wichtigsten Eigenschaften der Kathodenstrahlen besprochen worden. Im folgenden sollen die Ergebnisse der quantitativen Messungen dargestellt werden.

3. Messungen an Kathodenstrahlen.

3a) Kathodenfall. Für die Theorie ist es wichtig, die Spannungsdifferenz zwischen irgendwelchen Stellen der Entladung zu kennen. Diese ermittelt man am zweckmäßigsten nach der Methode von Hittorf mittels Sonden, dünnen Drahten, die in die Röhre eingeschmolzen oder eingekittet werden und in die einzelnen Teile der Entladung tauchen. Sie werden mit dem Elektrometer verbunden und zeigen dann die Spannung an, welche gerade in dem untersuchten Gebiet herrscht. Man kann auf diese Weise leicht das Spannungsgefälle (Potentialgradient), d. h. die Ab- oder Zunahme der elektromotorischen Kraft auf 1 cm Länge bestimmen. Nach den Versuchen von Wehnelt und Reiger (1911 bis 1913) veranlassen allerdings die Sonden Deformationen der Potentialflächen, was zu großen Fehlern Anlaß geben kann.

Eine andere von E. Wiedemann angegebene Methode, die aber nicht so genaue Resultate liefert, besteht darin, daß man die Entladungsröhre oder einen Teil derselben in ein Kalorimeter bringt und die entwickelte Wärme mißt. Da diese der elektrischen Energie entspricht und letztere durch das Produkt aus Stromstärke und Potentialdifferenz gegeben ist, so läßt sich die Potentialdifferenz leicht berechnen, falls die Stromstärke bekannt ist. Die letztere läßt sich mit Hilfe des Galvanometers leicht bestimmen. Dieser Methode ähnlich ist die von Wood; er bestimmt nicht direkt die an das Kolorimeter oder an die einzelnen Teile des Glasrohres abgegebenen Wärmemengen, sondern mißt die Temperaturerhöhung in den einzelnen Teilen der Entladung mit Hilfe einer bolometrischen Methode.

Bei großen Stromstärken versagen diese Methoden, weil wegen der großen entwickelten Wärme die Sonden bezw. die Bolometerdrähte sehr bald schmelzen. In diesen Fällen kann man das Verfahren von Matthies (1912) anwenden. Man legt fest um das Quarz- oder Glasrohr eine

Schlinge von dünnem Platindraht; dieses nimmt, weil das Glas wegen der entwickelten Wärme leitend geworden ist, das Potential an der Beobachtungsstelle an. Man kann daher analog wie bei der Sondenmethode das Gefälle ermitteln.

Aus den Potentialgradienten läßt sich mit Hilfe der bekannten Formel

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varrho,$$

wo V das Potential bedeutet, die freie Elektrizität ϱ, d. h. der Ueberschuß von positiver bezw. negativer Elektrizität in den einzelnen Teilen der Entladung, berechnen. Bei Entladungsröhren kann man sich meistens auf die einfachere Formel

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\varrho$$

beschränken.

Trotz einer großen Reihe von Arbeiten ist das Gesetz über die Beziehung zwischen Spannungsgefälle in den einzelnen Teilen der Entladung zu Stromstärke, Druck und Röhrenweite noch nicht aufgefunden worden. Im allgemeinen ist unter den Bedingungen, bei denen Kathodenstrahlen auftreten, d. h. bei kleinen Drucken das Gefälle in der positiven Säule, im Faradays dunklen Raum und Glimmlicht klein. Das gleiche gilt vom Anodenfall, d. h. der Spannungsdifferenz zwischen der Anode und einem Punkt unmittelbar vor der Anode.

Viel größer ist der Kathodenfall, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und dem Anfang des negativen Glimmlichts. Nach Warburg (1887 bis 1892) haben wir bei demselben zwei Fälle scharf zu unterscheiden, nämlich 1. den Fall, wo die Kathode noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist — normaler Kathodenfall, und 2. den Fall, wo das Glimmlicht die ganze Kathode bedeckt und infolgedessen bei Steigerung der Stromstärke oder Abnahme des Druckes nicht mehr wachsen kann — anormaler Kathodenfall.

Der normale Kathodenfall ist unabhängig von Druck und der Stromstärke, ändert sich aber stark mit dem Gasinhalt und Metall der Elektrode. Beispielsweise beträgt er in Wasserstoff gegen Platin 298 Volt, Stickstoff 232, Wasserdampf 469, Ammoniak 482 Volt. Verhältnismäßig klein ist er bei den Alkalimetallen (K. Mey) und in Helium (Defregger).

Der anormale Kathodenfall nimmt dagegen mit wachsender Stromstärke und abnehmendem Gasdruck zu (Hehl, J. Stark).

Stark herabgesetzt wird der Kathodenfall beim Glühen. Wie Hittorf fand, tritt dies bei den Metallen erst bei Weißglut ein; bei einer Reihe von Oxyden dagegen schon bei Rotglut. Hierauf beruht das oben erwähnte Verfahren von Wehnelt zur Erzeugung von Kathodenstrahlen.

3b) Kathodenstrahlen im elektrostatischen Feld. Die Frage, ob Kathodenstrahlen durch elektrostatische Wirkungen beeinflußt werden, ist von einer Reihe von Forschern untersucht worden. Auf die älteren Arbeiten, welche keine Beeinflussung ergaben, soll hier nicht eingegangen werden, da eine Reihe von sehr störenden Nebenfaktoren, wie die ionisierende Kraft der Kathodenstrahlen usw. nicht berücksichtigt worden sind.

Jaumann (1896) war wohl der erste, welcher eine elektrostatische Einwirkung auf die Kathodenstrahlen erzielte. Die von ihm angewandte Methode ist aber nicht einwandfrei. Im Jahre 1897 wurde von J. J. Thomson und W. Kaufmann und Aschkinass die elektrostatische Ablenkung festgestellt und die Gesetze mathematisch formuliert. Im Jahre 1898 folgten dann die diesbezüglichen Arbeiten von Lenard und W. Wien, welche unter Anwendung von ganz reinen Versuchsbedingungen ebenfalls zu dem Ergebnis kamen, daß die Ablenkung der Kathodenstrahlen als rein elektrostatisch aufgefaßt werden muß.

Sehr schön läßt sich die Anziehung bezw. Abstoßung im elektrischen Felde durch folgenden einfachen Versuch von Perrin nachweisen (Fig. 11). Die Strahlen gehen von der Kathode N aus und durchdringen ein metallisches Drahtnetz P, welches zur Erde abgeleitet ist und als Anode dient. Senkrecht zur Ebene der Figur befindet sich ein Draht A, von dem ein Schatten auf die Wand geworfen wird. A wird mit einer Batterie M verbunden und so geladen. Auf diese Weise entsteht zwischen P und A eine Potentialdifferenz, die man beliebig variieren kann. In der mittleren Figur ist der Fall dargestellt, wo A nicht geladen ist. Ist A negativ, so biegen sich die Kathodenstrahlen von dem Draht weg, und stürzen sich bei positiver Ladung in A auf den Draht.

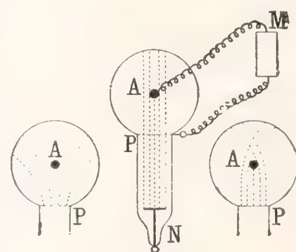


Fig. 11.

Die Gesetze der Ablenkung lassen sich auf Grund der Emissionstheorie, nach der die Kathodenstrahlen aus fortgeschleuderten kleinen, negativ geladenen Teilchen bestehen, leicht entwickeln (vgl. Perrin S. 727). Wir

folgen hier dem Gedankengang von W. Kaufmann und Aschkinass.

Werfen wir einen Körper in horizontaler Richtung, so wird er nach dem Trägheitsgesetz, falls keine anderen Kräfte auf ihn wirken, in horizontaler Richtung weiter fliegen und zwar derart, daß er in gleichen Zeiten gleiche Strecken zurücklegt. Wirkt aber zu gleicher Zeit die Schwerkraft auf ihn ein, so beschreibt er bekanntlich eine Parabel.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die Kathodenstrahlteilchen in horizontaler Richtung fortschleudert, so daß sie sich mit konstanter Geschwindigkeit weiter bewegen und dann noch senkrecht zu dieser Bahn eine konstante elektrische Kraft wirken läßt. Die Gerade wird dann ebenfalls in eine Parabel übergehen.

Mathematisch läßt sich dieser Gedanke folgendermaßen ableiten.

Aus dem Punkte A fliegt das Kathodenstrahlteilchen, welches nach den Versuchen von Perrin eine negative Ladung, die wir

Fig. 12.

mit e in absoluten elektromagnetischen Einheiten bezeichnen wollen, enthält, mit der Geschwindigkeit v in der Richtung AC und trifft den mit einer fluoreszierenden Masse bestrichenen Schirm im Punkte C. Erregen wir jetzt zwischen den Kondensatorplatten MN und PQ das elektrische Feld E, so zwingt dieses das Teilchen, sich auf einer Parabel Ac zu bewegen. Im Punkte c verläßt es das elektrische Feld, bewegt sich weiter auf der Geraden cB und trifft den Schirm SR im Punkte B. Die Entfernung BC = h ist das Maß der Ablenkung, welche wir berechnen wollen. Wir setzen die Länge des Kondensators Ak = λ und die Entfernung cD = l. Die veränderlichen Koordinaten auf der Kurve AC bezeichnen wir durch x und z; die Zeit werden wir von Anfang der Bewegung des Teilchens im Punkte A rechnen und mit t bezeichnen. Dann ist $x = vt$, $z = \frac{eE}{2m} t^2$, wo m die Masse des Kathodenstrahlteilchens in gr bedeutet. Daher hat die Gleichung der Parabel die Form

$$z = \frac{eEx^2}{2mv^2}.$$

Hieraus folgt für b = c k

$$b = \frac{eE\lambda^2}{2mv^2}$$

und tg α = tg BcD d. h. $\frac{\partial z}{\partial x}$ bei $x = \lambda$.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{eE\lambda}{mv^2}.$$

Endlich ergibt sich für h = b + l tg α

$$h = \frac{eE\lambda}{mv^2}\left(l + \frac{\lambda}{2}\right).$$

Nun folgt aus dem Prinzip der Erhaltung der Energie

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = V e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

wo V das Entladungspotential d. h. die Potentialdifferenz zwischen AC (bezw. AB) in absoluten elektromagnetischen Einheiten bedeutet.

Dies gibt in Verbindung mit der vorigen Gleichung

$$h = \frac{E\lambda}{2V}(l + \lambda/2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Es ergibt sich somit, daß das Produkt $\frac{Vh}{E}$ gleich dem aus den Dimensionen des Apparates zu berechnenden konstanten Wert $\frac{l\lambda}{2} + \frac{\lambda^2}{4}$ ist.

Die physikalische Bedeutung der Formel liegt auf der Hand: Tritt ein mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegendes Kathodenteilchen in ein elektrostatisches Kraftfeld, dessen Kraftlinien senkrecht zu seiner ursprünglichen Bahn verlaufen, so ist h, d. h. die Strecke, um die es sich in der zu seiner ursprünglichen Bahn senkrechten Richtung bewegt, direkt proportional der ablenkenden Kraft und umgekehrt proportional der wirksamen Potentialdifferenz.

Die Versuche bestätigen durchweg die gemachten Annahmen. Wir können daher schließen, daß die Kathodenstrahlen aus negativ geladenen Teilchen bestehen, die von der Kathode fortgeschleudert werden. Dies ist der wesentliche Inhalt der Crookesschen Emissionstheorie, die hierdurch eine sehr strake Stütze erfährt.

Versuche über die elektrostatische Beeinflussung der Kathodenstrahlen sind wie schon erwähnt, noch von einer Reihe von Forschern teils gleichzeitig mit Kaufmann und Aschkinass und teils kurz nachher angestellt und veröffentlicht worden, so von Lenard, Wien u. a. An dieser Stelle

soll nur noch ein Experiment von J. J. Thomson besprochen werden, welches der Grund für die negativen Resultate der früheren Versuche (Voller, Hertz) aufklärte.

Die benutzte Röhre stellt die Figur 13 dar. C ist die Kathode, die Anode A besteht

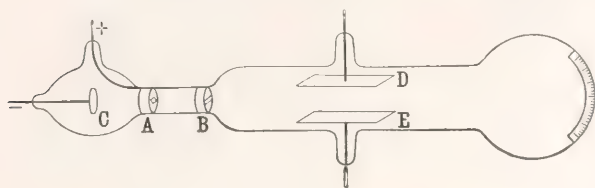


Fig. 13.

aus einem metallischen Diaphragma; B ist ein zweites, zur Erde abgeleitetes metallisches Diaphragma. E und D sind die Platten, welche elektrostatisch geladen werden. Anfangs konnte J. J. Thomson, ebensowenig wie Hertz, eine Ablenkung der Kathodenstrahlen beobachten; beim weiteren Auspumpen erhielt er beim plötzlichen Laden der beiden Platten D und E eine Ablenkung, die aber langsam zurückging. Es rührte dies davon her, daß die Kathodenstrahlen das Gas ionisieren, d. h. das Gas in positiv und negativ geladene Teilchen spalten und die positiven Ionen zur negativen Platte und die negativen Ionen zur positiven Platte wandern. Hierdurch verschwindet das elektrostatische Feld und infolgedessen kehren die Kathodenstrahlen in ihre Anfangslage zurück. Werden D und E auf ein sehr hohes Potential geladen, so werden die Kathodenstrahlen stark abgelenkt; springt aber ein Funken zwischen den Platten über, d. h. gleichen sich die beiden Elektrizitäten aus, so schnellt der Kathodenstrahl in seine Anfangslage zurück. Wenn sehr weit ausgepumpt wurde, so daß die Ionisation sehr klein war, so konnte eine dauernde Ablenkung der Kathodenstrahlen leicht erzielt werden.

Die Gesamtheit der beschriebenen Erscheinungen bildet eine glänzende Bestätigung der Emissionstheorie. Tatsächlich sind nach Veröffentlichung der Versuche von Perrin (S. 726) und dieser elektrostatischen Experimente alle anderen, sehr zahlreichen Theorien, welche meistenteils die Erscheinungen auf Vorgänge in Aether zurückführten, verschwunden.

3c) Kathodenstrahlen im magnetischen Feld. Bereits die Entdecker der Kathodenstrahlen, Plücker und Hittorf fanden, daß sie durch einen Magneten aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt werden und daß sie sich dabei verhalten wie ein an einem Ende stromdurchflossener Leiter (vgl. Fig. 8). Die Größe der Ablenkung hängt außer von der Stärke des Magnetfeldes, der sie direkt proportional ist, noch in sehr mannigfaltiger Weise von den Versuchsbedingungen ab; hierzu gehören vor allem der Verdünnungsgrad des in der Röhre befindlichen Gases, die chemische Natur des letzteren, das etwaige Vorhandensein von Funkenstrecken in der Zuleitung usw. Bereits Crookes fand, daß die Bahn um so gestreckter ist, je größer die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist. Er vergleicht diese Beziehung sehr hübsch mit der Erscheinung, welche horizontal abgeschossene Mitrailleusenkugeln zeigen, bei denen die Bahn ebenfalls um so weniger gekrümmt ist, je größer die Pulverladung (entsprechend der Potentialdifferenz) ist.

Auf Grund der Emissionstheorie lassen sich die Gleichungen für die Einwirkung eines magnetischen Feldes auf die Bahn des Kathodenstrahlteilchens ableiten. Wir erinnern daran, daß auf einen gradlinigen Stromträger d. h. einen stromdurchflossenen Leiter, im Magnetfelde eine Kraft wirkt, welche sowohl zu seiner als zu der Richtung der magnetischen Kraftlinien senkrecht steht und deren Sinn durch folgende Regel bestimmt wird: Denkt man sich in Richtung der magnetischen Kraft schwimmend, den Kopf voran, den Blick dem Strom hinabgewendet, so wird der Stromträger nach der rechten Seite getrieben. Auf dieses Gesetz, welches natürlich auch für Kathodenstrahlen gilt, weil sie negative Elektrizität mit sich führen, also einem Strom negativer Elektrizität entsprechen, lassen sich eine große Anzahl von zumTeil sehr verwickelten magnetischen Beeinflussungen zurückführen.

Die mathematische Beziehung läßt sich nach Kaufmann folgendermaßen herleiten. Bestehen die Kathodenstrahlen aus negativ geladenen materiellen Teilchen, so ist offenbar ihre Geschwindigkeit bedingt durch die auf sie verwandte elektrische Arbeit, also gilt, falls sie an der Anode vorbeifliegen, wie vorher (Gleichung 1)

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = eV_0.$$

Hier bedeuten wieder m die Masse des Teilchens, e die Ladung und V_0 die Potentialdifferenz. Die Richtung der Kathodenstrahlen sei die x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, die Richtung der Magnetkraftlinien die y-Achse und die Ablenkungsrichtung die z-Achse. Dann ist die in der z-Richtung auf das Teilchen ausgeübte Beschleunigung

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = He \frac{dx}{dt}$$

wenn mit H die absolute Feldintensität bezeichnet wird. Bezeichnet man nun mit x_0 den gesamten, innerhalb des Magnetfeldes zurückgelegten Weg, so ergibt sich die Ablenkung durch Integration zu

$$z = H \frac{x_0^2}{2} \sqrt{\frac{e}{2mV_0}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Die Versuche von Kaufmann ergaben nun, daß die Ablenkung der Strahlen $\sqrt{V_0}$ umgekehrt proportional war; sie war bei gleicher Potentialdifferenz unabhängig von Druck, Gasinhalt, Elektrodenabstand und Elektrodensubstanz. Dies Beobachtungsresultat kann mit dem theoretischen nur übereinstimmen, wenn e/m eine Konstante ist. Die Erklärung dieses überraschenden Ergebnisses bereitete Kaufmann Schwierigkeiten. Denn macht man die Annahme, daß die bewegten Teile Ionen wie bei den Elektrolyten sind, so müßte e/m entsprechend den Faradayschen elektrolytischen Gesetzen für jeden Stoff einen anderen Wert haben. Außerdem zeigt die Rechnung, daß man zur Erklärung der beobachteten Ablenkungen der Größe e/m einen ungefähr 2000 mal größeren Wert beilegen muß, als dem Wasserstoffion, bei dem diese Größe wegen der Kleinheit von m am größten ist. Wollte man annehmen, daß die Teilchen sich durch bloßen Kontakt an der Kathode laden, so wäre die Konstanz von e/m unerklärlich bei variierendem Potential, da ja jetzt e dem Potential proportional sein müßte. Alle diese Schwierigkeiten veranlaßten Kaufmann zu dem Schluß, daß die Hypothese, welche annimmt, die Kathodenstrahlen seien von der Kathode fortgeschleuderte Teilchen, zu einer befriedigenden Erklärung der beobachteten Gesetzmäßigkeiten nicht ausreicht.

J. J. Thomson, welcher mit ähnlichen Versuchen gleichzeitig beschäftigt war, zog aus denselben den entgegengesetzten Schluß, nämlich daß die Leitung der Elektrizität in Gasen in ähnlicher Weise erfolge, wie in Flüssigkeiten, nur sollten in ersterem Fall die Teilchen der Urmaterie die Träger der Elektrizität sein und letztere in Form von unteilbaren Mengen, Atomen der Elektrizität auftreten. Auf Grund dieser Hypothese erklärt sich sofort, weswegen man für e/m stets denselben Wert erhält, unabhängig von der stofflichen Natur des angewandten Gases und ferner da die Masse eines Teilchens der Urmaterie sehr viel kleiner ist als die Masse eines Atoms Wasserstoff, weswegen sich für das Verhältnis e/m in Gasen eine so sehr viel größere Zahl ergibt als bei Elektrolyten.

Zu ähnlichen Schlüssen kam ungefähr gleichzeitig Wiechert.

Es ist das große Verdienst von J. J. Thomson und seiner Schule diese Theorie bis in die äußersten Konsequenzen verfolgt und experimentell geprüft zu haben. Sie hat sich glänzend bewährt und auf eine große Reihe von Erscheinungen neues Licht geworfen. Hand in Hand hiermit gingen eine Reihe von theoretischen Arbeiten von H. A. Lorentz, Einstein usw.

Die Hypothese, daß die Elektrizität in unteilbaren Teilchen, in Atomen auftritt, ist zuerst von Lorentz (1880) und Helmholtz (1881) und später von einer großen Anzahl von Forschern ausgesprochen worden. Nach dem Vorschlag von Stoney (1894) nennen wir diese Atome „Elektronen"; sie vereinigen sich mit Materie und bilden dann „Ionen". Ein einwertiges Ion trägt also eine ganz bestimmte und stets gleiche Elektrizitätsmenge e, also ein Elektron; ein zweiwertiges ist mit zwei Elektronen geladen usw.

In den Kathodenstrahlen haben wir es zweifellos mit freien negativen Elektronen zu tun, d. h. mit solchen, die nicht an gewöhnliche Materie gebunden sind. Die Masse m, welche in obigen Gleichungen auftritt, ist nur eine scheinbare elektromagnetische (vgl. den Artikel „Elektronen").

Mit ein paar Worten müssen wir noch auf die Magnetokathodenstrahlen eingehen. Setzt man eine Kathodenstrahlenröhre einem kräftigen Magnetfelde aus, so beobachtet man mit steigender Feldstärke zweierlei Strahlenbündel: eines, welches sich, wie nach der Emissionstheorie zu erwarten ist, spiralig um die Kraftlinien windet und ein zweites, das in Richtung der Kraftlinien läuft. Das letztere wurde von Villard (1904) entdeckt und Magnetokathodenstrahl genannt. Nach Villard führen sie keine Ladung mit sich (mit dem Faradayschen Zylinder nach Perrin versucht), andererseits sollen sie aber durch ein elektrostatisches Feld beeinflußbar sein. Ueber diese Strahlen hat außer dem Entdecker namentlich Righi gearbeitet, der auch eine neue Theorie, die hier übergangen werden kann, aufgestellt hat. Thirkill (1910) fand, als er statt des Elektrometers ein Galvanometer im Faradayzylinder benutzte, eine negative Ladung und ist daher der Ansicht, daß bei den früheren Versuchen die Leitfähigkeit des Gases störend gewirkt hat. Er hält die Magnetokathodenstrahlen für langsame negative Teilchen, die durch das magnetische Feld in eine enge Spirale aufgewunden werden, so daß es so aussieht, als ob sie in Richtung der Kraftlinien verlaufen. Da sich auch die Beobachtungen von Villard und Righi

nach dieser Theorie erklären lassen, so spricht viel zu ihrem Gunsten.

3d) **Energie und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.** Die Energie der Kathodenstrahlen läßt sich leicht ermitteln, indem man sie in ein Kalorimeter fallen läßt, wo sie absorbiert werden, und ihre Energie in Wärmeenergie, die sich nach bekannten Methoden leicht messen läßt, umwandeln. Derartige Versuche sind von E. Wiedemann und H. Ebert, sowie J. J. Thomson angestellt, dem wir auch die nachfolgenden Entwicklungen verdanken.

Wir nehmen wieder an, daß die ganze von den elektrischen Kräften geleistete Arbeit sich in kinetische Energie umsetzt und erhalten so die schon früher benutzte Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = e V.$$

Treten in der Zeiteinheit N Kathodenstrahlteilchen durch die Fläche, so fließt in ihnen durch diese in der Zeiteinheit die Energie

$$\tfrac{1}{2} N m v^2 = N e V.$$

Setzt sich diese kinetische Energie in Wärme W um, so ist

$$W = \tfrac{1}{2} N m v^2.$$

Da in der Zeiteinheit N Elektronen durch die Fläche hindurchwandern und jedes die elektrische Ladung e mit sich führt, so ist die in der Zeiteinheit fließende Elektrizitätsmenge, also die Stromstärke I

$$I = Ne.$$

Durch Division der beiden letzten Gleichungen erhält man

$$\frac{e}{m} = \frac{Iv^2}{2W}$$

In dieser Gleichung läßt sich alles messen außer e/m und v. Aus der elektrostatischen oder magnetischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen ergibt sich aber ebenfalls das Verhältnis e/m und v. Kombiniert man daher beide Gleichungen miteinander, so erhält man zwei Gleichungen, die einzeln e/m und v enthalten.

Auch aus diesen thermischen Versuchen ergab sich, daß e/m unabhängig von Gasdruck, der chemischen Natur des Gases und der Elektroden war. Diese Ergebnisse stimmen auf das beste mit denen von Kaufmann überein.

Wir haben jetzt eine Reihe von Gleichungen aus denen man e/m und v bestimmen kann; dieselben übersichtlich zusammengestellt, lauten:

Gleichung für die kinetische Energie und erzeugende Spannungsdifferenz

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = eV \quad \ldots\ldots \quad \text{I)}$$

Gleichung für die elektrostatische Ablenkung

$$h = \frac{eEZ}{mv^2}\left(l - \frac{Z}{2}\right) \quad \ldots\ldots \quad \text{II)}$$

Gleichung für die magnetische Ablenkung

$$z = H\frac{x_0^2}{2} \cdot \frac{e}{2mV_0} = H\frac{x_0^2 e}{2mv} \quad \ldots \quad \text{III)}$$

Gleichung für die erzeugte Wärme und mitgeführte Stromstärke

$$\frac{e}{m} = \frac{Iv^2}{2W} \quad \ldots\ldots \quad \text{IV)}$$

In diesen Gleichungen lassen sich alle Größen mit Ausnahme von e/m und v bestimmen. Da aber eine jede beide Größen enthält, so läßt sich stets aus zwei sowohl e/m und v einzeln berechnen.

Die Beobachtungen, die sich außerdem noch auf eine Reihe von optischen Erscheinungen erstrecken (Zeemann-Effekt usw.) ergeben für e/m mehr oder weniger voneinander abweichende Zahlen. Als Durchschnittswert können wir setzen

$$\frac{e}{m} = 1{,}7 . 10^7 \text{ el.-magn. Einh.}$$

$$= 5{,}1 . 10^{17} \text{ el.-stat. Einh.}$$

Da sich e aus der Elektrolyse des Wassers

$$e = 4{,}9 . 10^{-10} \text{ el. stat. Einh.}$$

ergibt, so finden wir für die Masse des Elektrons den Wert

$$m = 0{,}96 . 10^{-27} \text{ gr}$$

ungefähr 1800 mal kleiner als die eines Wasserstoffatoms. Wie schon erwähnt, ist diese Masse eine scheinbare elektromagnetische.

Die Werte für die Geschwindigkeit v hängen natürlich von der angewandten Potentialdifferenz V ab. Sie sind zum Teil außerordentlich groß, und nähern sich der Lichtgeschwindigkeit. Es ist das Verdienst von Des Coudres und Wiechert auf direktem Wege einen ähnlich großen Wert gefunden und damit die Theorie auch in diesem Punkt gestützt zu haben.

Die von jedem dieser beiden Forscher angewandten Methoden und Versuchsanordnungen können hier nicht im einzelnen beschrieben werden. Es muß genügen, das Prinzip kurz zu schildern. Da die Geschwindigkeit v der Kathodenstrahlen sehr groß ist und sie bei ihrem Durchgang durch Gase stark absorbiert werden, so daß man ihren Weg s nicht auf weite Strecken verfolgen kann, so muß man für handliche Werte von s sehr kleine Zeitintervalle wählen. Dies erreichten Des Coudres und Wiechert durch Verwendung von elektrischen Schwingungen.

Ein durch einen Leiter fließender elek-

trischer Strom wirkt bekanntlich auf eine Magnetnadel ein, erregt also um den Leiter ein elektromagnetisches Feld, welches um so intensiver ist, je größer die Stromstärke ist. Dies gilt natürlich auch für einen Wechselstrom oder eine Schwingung. Da bei der Schwingung die Stromstärke von Null zunimmt, ein Maximum erreicht und dann in entgegengesetzter Richtung durch den Leiter fließt usw., so sieht man leicht ein, daß auch das erregte Magnetfeld von einem Maximum durch Null zu einem Maximum von entgegengesetzter Richtung übergehen muß. Des Coudres und Wiechert trafen nun die Anordnung so, daß das eine Ende des Leiters in dem die Schwingung vor sich ging, auf die Kathodenstrahlen in der Nähe der Kathode und das andere Ende in derselben Weise im Abstande s von der Kathode auf die Strahlen wirkte. Da die Fortpflanzung der Schwingung bekannt ist, so läßt sich aus dem Zeitunterschied zwischen der Einwirkung des ablenkenden Schwingungssystems auf die Kathodenstrahlen an den Enden von s die Zeit t berechnen.

Das Prinzip wird klarer werden, wenn wir einige Einzelheiten an der Hand von Figuren schildern.

Das Entladungsrohr erhielt eine Hohlspiegelkathode K (Fig. 14) und die Ver-

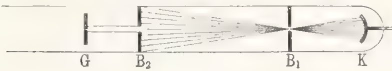


Fig. 14.

suchsbedingungen wurden so reguliert, daß die Kathodenstrahlen einen schlanken Kegel bildeten. Bei der Spitze desselben erhielt die Röhre eine Metallblende B_1 mit einer kleinen, der Spitze entsprechenden Oeffnung. In einer wechselnden Entfernung hinter B_1 wurde eine zweite Blende B_2 mit einem Schlitz und ein paar Zentimeter hinter dieser ein Glasstreifen G quer zum Schlitze aufgestellt. Die durch B_1 und B_2 hindurchtretenden Kathodenstrahlen erzeugten auf G einen grünen Fluoreszenzfleck. Um mit Hilfe des Systems, welches bestimmt war, die Zeit zu messen, auf die Kathodenstrahlen einzuwirken, und so zunächst den Anfang der Meßstrecke festzulegen, wurde ein Draht so um das Rohr gebogen, wie dies Figur 15 zeigt. Der Teil abcd ist eben und liegt in einem Schnitt durch die Achse des Rohres. Die Wechselströme, welche das messende System durch abcd hindurchschickt, erregen dann ein wechselndes magnetisches Feld, welches bewirkt, daß die Kathodenstrahlen in der Horizontalebene hin- und herpendeln. Bei passender Regulierung scheint das Bündel sich in zwei zu zerspalten, wie in Figur 15 angedeutet ist. Die Zerteilung ist eine optische Täuschung, die sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß das pendelnde Bündel die Mittellage mit größter Geschwindigkeit passiert und bei den Endlagen während verhältnismäßig langer Zeit nur geringe Verschiebungen erleidet.

An das Entladungsrohr wird zwischen K und B_1 ein kleiner Hufeisenmagnet M (Fig. 17) gebracht, der die Bahn der Kathodenstrahlen krümmt, so daß sie keine Fluo-

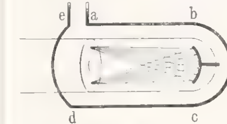


Fig. 15.

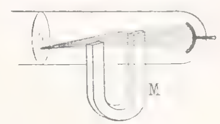


Fig. 16.

reszenz auf der Glasplatte G (Fig. 14) erregen. Nur in dem Augenblicke, wo der Wechselstrom seine größte Stärke besitzt, werden die Strahlen derart gerichtet, daß sie durch B_1 und B_2 hindurchgehen und auf G fallen.

Um noch die Zeit der Ankunft der Strahlen bei B_2, G festzustellen, wird an das Rohr bei B_2 und G ein weiterer zum messenden System gehörender Draht a'b'c'd'e' in ähnlicher Weise herangebracht wie abcde und seine Einwirkung auf die Lage des Lumineszenzfleckes auf G beobachtet.

Lagen abcd und a'b'c'd' sehr nahe beieinander, so verursachten beide, wie man aus dem Verschieben des Fluoreszenzfleckes schließen konnte, eine Ablenkung in gleicher Richtung. Wurde der Magnet M umgekehrt, so kehrte sich entsprechend auch die Verschiebung des Phosphoreszenzfleckes auf G um. Dies erklärt sich folgendermaßen: Die Kathodenstrahlen treten von der Kathode aus, wenn der Wechselstrom seine größte Stärke hat, denn nur in diesem Falle beobach-

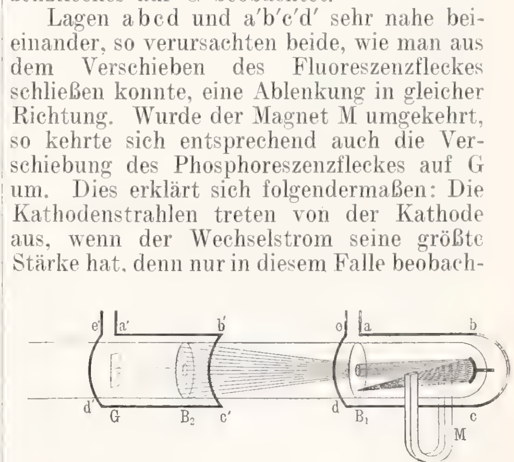


Fig. 17.

tet man nach dem Vorhergehenden ihre Fluoreszenz auf G; sie durcheilen ihre Bahn und gelangen dabei nach a'b'c'd', während gleichzeitig der das magnetische Feld erregende Strom zwischen abcd und a'b'c'd' hin- und herschwingt. Da nun die Beobachtung ergibt, daß beide Teile des messenden Systems in gleicher Richtung wirken, so muß in dem Augenblicke, wo die Kathoden-

strahlteilchen nach a'b'c'd' gelangen, der Strom in a'b'c'd' dieselbe Richtung haben wie in abcd. Verschiebt man a'b'c'd' weiter, so kommt man schließlich zu einem Punkte, wo dieser Teil des Systems nicht mehr wirkt, d. h. die Kathodenstrahlen, welche an abcd zur Zeit der größten Stromstärke vorbeigingen, treffen in a'b'c'd' die Zeit der Stromumkehr an, wo also die Stromstärke gerade Null ist. Aus der bekannten Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwingung und der Länge zwischen abcd und a'b'c'd' läßt sich diese Zeit leicht berechnen. Der von den Kathodenstrahlen in dieser Zeit zurückgelegte Weg ergibt dann sofort ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Sie betrug ungefähr ein Achtel der der Lichtgeschwindigkeit.

Wie schon erwähnt, ändert sich die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen je nach dem angewandten Potential (Formel I S. 732); in den verschiedenen Versuchsreihen schwankte sie zwischen 22 000 bis 50 000 km, in der Sekunde, erreichte also einen Wert, wie er sonst bei Massenteilchen oder sich bewegenden Körpern niemals vorkommt. Wie groß diese Geschwindigkeit ist, davon kann man sich eine ungefähre Vorstellung bilden, wenn man bedenkt, daß die mittlere Geschwindigkeit unserer Erde nur 29,5 km in der Sekunde beträgt. Bei Kathodenstrahlen, die eine Geschwindigkeit von 100 000 km/sec besitzen, würden die Teilchen in weniger als ½ Sekunde um die Erde fliegen.

Offenbar hat man es durch Veränderung der Potentialdifferenz in der Hand die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlteilchen zu variieren (Formel I S. 732). Da bei den Glühkathoden von Wehnelt der Kathodenfall sehr klein ist, und nach den Auseinandersetzungen von Seite 727 die Potentialdifferenz in den übrigen Teilen der Entladung nicht groß ist, so besitzen diese Kathodenstrahlen eine kleine Geschwindigkeit.

Die Messung der Größe e/m ist eine der sichersten Methoden zur Identifizierung der Kathodenstrahlen. Bei vielen Vorgängen treten negativ geladene Teilchen auf; ob diese aus Elektronen oder Ionen bestehen, kann durch Messung der Größe e/m stets eindeutig entschieden werden. Auf diese Weise gelang es Lenard nachzuweisen, daß der lichtelektrische Effekt (S. 723) auf das Aussenden von Kathodenstrahlen beruhe, und Haber und Just, daß die bei manchen chemischen Prozessen (S. 724) auftretenden leitenden Teilchen aus Elektronen bestehen.

3e) Zählung der Kathodenstrahlteilchen ist von E. Regener (1912) durchgeführt worden. Die Methode ist im Prinzip folgende: Mittels eines Zerstäubers wird ein dichter Nebel von feinen Oeltröpfchen hergestellt, der sich in der Luft ziemlich lange schwebend erhält. Von diesen Oeltröpfchen sind einige elektrisch geladen. Um diese wegzuschaffen, gelangt der Nebel zuerst in einen Kondensator, in welchem ein starkes elektrisches Feld herrscht; dann strömt er durch ein Drahtnetz in einen zweiten Raum, in welchem kein elektrisches Feld herrscht und in welchen die zu zählenden korpuskularen Strahlen eintreten. Die hierdurch gebildeten Ionen lagern sich an die Oeltröpfchen an. Der Nebel gelangte dann in den Beobachtungsraum, wo durch ein elektrisches Feld die geladenen von den nicht geladenen Oeltröpfchen räumlich getrennt wurden. Dies erreichte man dadurch, daß man die geladene Elektrode als Röhre ausbildete, durch die ein schwacher nebelfreier Luftstrom dem Nebelstrom entgegengeführt wurde. Dadurch wurde um das Ende der Elektrode ein nebelfreier Raum erzeugt, in welchem die geladenen Tröpfchen durch die elektrischen Kräfte gezogen wurden. Hier konnten sie ultramikroskopisch gezählt werden. Die Methode ist bis jetzt nur benutzt worden mit lichtelektrischen Kathodenstrahlen, die mit einer Spannung von 100 000 Volt beschleunigt wurden. Ein Kathodenstrahlteilchen lieferte 1 bis 2 Dutzend geladene Oeltröpfchen; ein α-Teilchen (positiv geladenes Teilchen) schätzungsweise viele Hundert geladene Oeltröpfchen. Die beobachteten Kathodenstrahlteilchen traten in ungleichmäßigen Intervallen auf und zeigten Schwankungserscheinungen, wie sie bei den radioaktiven Umwandlungen ebenfalls auftreten. Da die Versuchsanordnung noch weiter verbessert werden soll, so kann von weiteren Einzelheiten abgesehen werden.

3f) Magnetisches Feld der Kathodenstrahlen. Da die Kathodenstrahlen aus fortgeschleuderten Elektronen bestehen, so bilden sie einen elektrischen Strom; sie müssen daher auch, ebenso wie ein in Metallen fließender Strom magnetische Wirkungen ausüben. Derartige Einflüsse sind zuerst von Hertz (1883) gesucht worden; infolge einer unzweckmäßigen Versuchsanordnung erhielt er ein negatives Resultat. J. v. Geitler welcher (1901) die Versuche nach einer zweckmäßigen Methode wiederholte, glaubte anfangs ein positives Ergebnis erhalten zu haben, es war aber, wie sich später erwies durch einen Thermostrom, vorgetäuscht. Auch E. Klupathys Versuche (1908) haben nicht zu eindeutigen Resultaten geführt. Die Hauptschwierigkeit, welche es zu überwinden gilt, liegt darin, daß die axial verlaufenden Kathodenstrahlen, welche einem in einer Richtung verlaufenden Strom entsprechen, die Glaswand treffen, sie aufladen und nun einen Rückstrom erzeugen, der im stationären Zustand dieselbe Elektrizitätsmenge im entgegengesetzten Sinne befördert und dadurch das von den Kathoden-

strahlen gebildete Magnetfeld aufhebt. Erst Joffé gelang es dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und alle Nebenwirkungen auszuschalten. Mit Sicherheit konnte er nachweisen, daß das magnetische Feld der Kathodenstrahlen durch die pro Zeiteinheit transportierte Elektrizitätsmenge bestimmt wird. Hieraus geht hervor, daß die Kathodenstrahlen in bezug auf magnetische Wirkungen einem Leitungsstrom von gleicher Stromstärke äquivalent sind.

3g) Druck der Kathodenstrahlen. In der Einleitung (S. 725) ist ein Versuch von Crookes beschrieben, aus dem hervorgeht, daß Kathodenstrahlen einen Druck ausüben. Der Versuch ist nicht einwandsfrei, denn wie Hittorf zeigen konnte, spielt bei diesen scheinbar mechanischen Wirkungen die Wärme eine Hauptrolle; denn läßt man die Entladung einige Zeit durch die Röhre hindurchgehen, während man das Rädchen festhält und unterbricht darauf den Strom, so rotiert es nach dem Loslassen genau so als wenn Kathodenstrahlen darauf fallen. Aus den Berechnungen von Riecke (1898) geht auch hervor, daß die Intensität der Kathodenstrahlen etwa 30 mal so groß sein müßte, wie die Intensität des Gesamtstroms, um die mechanische Wirkung durch den Druck zu erklären, während sie in Wirklichkeit wohl nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtstroms betragen dürfte. Auch spielen bei dem Crookesschen Versuch elektrostatische Einflüsse eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Starke (1900) suchte diese Fehler zu beseitigen; die Ablenkungen wurden jetzt aber so klein und waren dann so inkonstant, daß Messungen nicht ausgeführt werden konnten. Angerer (1912) hat die Versuchsanordnung noch weiter verbessert; da er aber ebenfalls noch keine endgültigen Resultate erhalten hat, so muß dieser Hinweis genügen

4. Fluoreszenzerregung und chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. Aus dem Auftreten eines grüngelben Fluoreszenzlichtes in der Nähe der Kathode einer weit evakuierten Röhre schloß Plücker im Jahre 1859 auf das Vorhandensein von neuen Strahlen. Die Fluoreszenzerregung war somit die erste Eigenschaft, die man an den Kathodenstrahlen entdeckte; sie ist ein treffliches Hilfsmittel zur Erforschung ihrer Natur gewesen.

Die Zahl der Körper, welche unter den Kathodenstrahlen leuchten, ist sehr groß. Schon die ersten Beobachter auf diesem Gebiet fanden, daß die Mineralien je nach ihrem Fundort verschieden leuchteten. Durch Crookes, Lecoq de Boisbandran, Lenard und Klatt wurde festgestellt, daß dies von geringen Verunreinigungen herrührte und daß die absolut reinen Mineralien vielfach gar nicht leuchteten. Wie stark die Einwirkung minimalster Mengen von Zusätzen ist, geht daraus hervor, daß absolut reine Tonerde nicht fluoresziert, daß sie aber durch Aufnahme von Chromoxyd rot leuchtet, wenn sie einige Tage mit böhmischem Glas in Berührung gestanden hat. Analog machte Ed. Becquerel Tonerde und Magnesiumoxyd durch Zusätze von geringen Mengen von Chromoxyd phosphoreszenzfähig. E. Wiedemann und Gerhard C. Schmidt fassen diese Körper als „feste“ d. h. erstarrte Lösungen auf.

Daß auch das Leuchten der Gase in Entladungsröhren eine reine Fluoreszenzerscheinung ist und nicht durch hohe Temperatur hervorgerufen wird, bewiesen E. Wiedemann, Hittorf und Hasselberg. Außerordentlich mannigfaltige Farben treten hierbei auf. So ist im Kadmiumdampf die Farbe der Kathodenstrahlen grünblau bis violett, das positive Licht rötlich. Nach Gehrcke und Seeliger (1912) rühren die Farben und Intensitätsänderungen hauptsächlich von einer Aenderung der Geschwindigkeit der fortgeschleuderten Elektronen her. Um dies nachzuweisen ließen sie die von einer Wehnelt-Oxydkathode K austretenden Kathodenstrahlen innerhalb der Vakuumröhre in ein verzögerndes Feld treten, das zwischen zwei Metalldrahtnetze A und K_1 sich befand. Trat der Strahl unter einem Winkel α in das Feld, so durchlief er eine scharf begrenzte helleuchtende parabelförmige Kurve. In Luft war der Strahl von A_1 bis B_1 blau, von B_1 bis B_2 rot, von B_2 bis A_2 wieder blau (hier wirkt das Feld beschleunigend). Zwischen C_1 C_2 war der Strahl

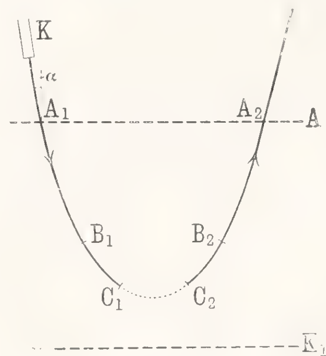


Fig. 18.

unsichtbar. Bei größerem Einfallswinkel α bildete der Strahl eine überall sichtbare blaue Parabel mit rotem Scheitel. Bei noch weiterer Vergrößerung von α leuchtete der Strahl auf dem ganzen Wege blau. In anderen Gasen traten ähnliche Erscheinungen auf, doch waren die Farben je nach der che-

mischen Natur des Gases verschieden. Am schönsten waren die Erscheinungen in Argon und Wasserstoff. Die Verf. geben folgende Erklärung. Sobald die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls unter eine gewisse Grenze sinkt, tritt in dem Charakter des Leuchtens eine Aenderung ein, und zwar derart, daß sich die Gesamtfarbe nach der Seite der größeren Wellenlängen ändert. Sinkt die Geschwindigkeit noch weiter, so verlieren die Elektronen die Fähigkeit, das durchstrahlte Gas zum Leuchten zu erregen. Bei der Erscheinung spielen die individuellen Eigentümlichkeiten der leuchtenden Teilchen eine große Rolle; manche Linien werden durch schnelle, andere durch langsame Elektronen erregt.

Hand in Hand mit den Fluoreszenzerscheinungen gehen vielfach chemische Prozesse und zwar wirken Kathodenstrahlen stets reduzierend. So werden Quecksilberchlorid und Eisenchlorid in die Chlorüre verwandelt, Kupferoxyd zu Kupfer reduziert, Quecksilberoxydsulfat in Quecksilberoxydulsulfat, Silberchlorid, -bromid, -jodid in die Subchloride verwandelt.

Diese Reduktionen lassen sich auf Grund der Elektronentheorie leicht erklären. Treffen die Elektronen auf ein Salz, z. B. Silberchlorid, welches aus einem positiv geladenen Silber- und einem negativ geladenen Chloratom besteht, also die Konstitution $\overset{+\,+}{Ag_2}\,\overset{-}{Cl_2}$ besitzt — der Bequemlichkeit halber schreiben wir die Formel doppelt —, so können sie nur auf die Weise festgehalten werden, daß die eine Valenzladung des Silbers gesättigt wird. Das letztere vermag dann nicht mehr zwei Atome Chlor zu sättigen, das eine entweicht und Silberchlorür bleibt zurück (G. C. Schmidt).

Auffallende Umwandlungen treten auf, wenn man Kathodenstrahlen auf die Alkalihalogenide fallen läßt, wie zuerst Goldstein fand. So färbt sich Chlornatrium braun, Chlorkalium violett, Bromkalium blau usw. Man nennt diese Farben Nachfarben. Nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt sind diese gefärbten Alkalihalogenide Subchloride, nach Elster und Geitel, Siedentopf u. a. feste Lösungen von Natrium in dem unveränderten Salz.

In neuerer Zeit hat Goldstein eine große Reihe von Körpern bei tiefen Temperaturen mit Kathodenstrahlen behandelt; es hat sich dabei ergeben, daß das Auftreten von Nachfarben eine viel häufigere Erscheinung ist, als man anfangs vermutete. So konnten sie bei einer großen Anzahl von organischen Substanzen, ja sogar bei einem Element, dem Schwefel, beobachtet werden. Kühlt man denselben auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so wird er weiß; läßt man jetzt Kathodenstrahlen einwirken, so nimmt er sofort eine kräftige Chamoisfarbe an, zeigt also eine noch viel dunklere Farbe als der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch die Lenard-Strahlen zeigen chemische Wirkungen; sie verwandeln gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon und schwärzen eine photographische Platte. Andere chemische Reaktionen konnten nicht beobachtet werden.

5. Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen. Sekundäre Kathodenstrahlen. Fallen Kathodenstrahlen auf eine ebene Fläche eines Leiters oder Nichtleiters, so gehen von derselben nach allen Richtungen wieder Kathodenstrahlen aus; man nennt diese Strahlen „sekundäre Kathodenstrahlen" und die Erscheinung vielfach Reflexion der Kathodenstrahlen. Der letztere Name ist unglücklich gewählt, da man durch ihn verführt wird, diese Erscheinung mit der Reflexion des Lichts in Analogie zu bringen, mit der sie nichts zu tun hat. Vielmehr wird der von den Kathodenstrahlen getroffene Körper der Ausgangspunkt von neuen Kathodenstrahlen, indem durch den Anprall das Atom bezw. Molekül so stark erschüttert wird, daß ein zwei oder noch mehr neue Elektronen herausfliegen (Barkla 1911). Die ganze Erscheinung ist analog der Wirkung des ultravioletten Lichts (vgl. den Artikel „Lichtelektrische Erscheinungen"). Darüber lagert sich allerdings wahrscheinlich noch eine richtige Reflexion.

Messungen über das Verhältnis der emittierten Elektronenzahl zu der auffallenden sind von einer Reihe von Forschern angestellt worden; dabei ergab sich, daß der Reflektor um so weniger Elektronen emittiert, je größer der Einfallswinkel ist; bei sehr großem Einfallswinkel kann die Ladung des Reflektors, trotzdem er fortdauernd von den negativen Elektronen getroffen wird, sogar positiv werden. Diese überraschende Tatsache ist von Austin und Starke genau untersucht worden; sie läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß mehr Elektronen die Fläche verlassen, als darauf fallen. Hieraus folgt, daß die Geschwindigkeit der reflektierten Strahlen kleiner sein muß, als die der auffallenden, da der Reflektor sonst mehr Energie aussenden würde als er empfängt. Dieser Schluß wurde durch Gehrcke bestätigt.

Läßt man Kathodenstrahlen aus einer Lenard-Röhre in die freie Luft treten, so erweist sich letztere als ein trübes Medium. Jedes Körpermolekül bezw. Atom scheint auf die Strahlen als ein gesondertes Hindernis, welches sie von ihrem Wege mehr oder weniger ablenkt, zu wirken. Es liegt der Ge-

danke nahe, daß die Elektronen an den Körpermolekülen reflektiert werden. Aus den Messungen Lenards geht hervor, daß dieser Schluß nicht richtig ist, vielmehr müssen sie ungefähr 5000 Wasserstoffmoleküle quer durchfahren, ehe sie die erste Richtungsänderung erfahren. Jedes Atom der Materie beansprucht somit seinesgleichen gegenüber einem undurchdringlichen Raum für sich, jedoch den Elektronen gegenüber erweisen sich alle Atomsorten als sehr durchlässige Gebilde, wie aufgebaut, aus feineren Bestandteilen mit vielen Zwischenräumen.

Diese Schlüsse werden durch Messungen Lenards über die Absorption der Kathodenstrahlen bestätigt.

Anfangs glaubte man, daß selbst die dünnsten Schichten aller Substanzen die Kathodenstrahlen absorbierten. Erst Hertz, E. Wiedemann und Ebert fanden, daß dünne Metallschichten die Strahlen hindurchlassen. Später hat Lenard die Durchlässigkeit einer großen Anzahl von Substanzen mit Hilfe seiner Lenard-Röhre untersucht. Es ergab sich dabei für schnelle Kathodenstrahlen das einfache Gesetz: Das Absorptionsvermögen einer Substanz ist ihrer Dichte angenähert proportional.

In späteren Arbeiten hat Lenard die Beziehung zwischen Absorption und Strahlgeschwindigkeit weiter verfolgt und zwar bei Luft, Kohlensäure, Argon und Wasserstoff. Bei diesen vier Körpern wächst die Absorption beim Fortschreiten von den größten zu immer kleineren Strahlgeschwindigkeiten, und zwar zunächst in immer steigendem Maße. Sinkt die Geschwindigkeit von der des Lichts auf ein Hundertstel derselben herab, so erhöht dies die Absorptionsvermögen auf mehr als das Millionenfache. Diese Zunahme geht aber nicht über alle Grenzen heraus, wenn sich die Geschwindigkeit der Null nähert, sondern es tritt vorher ein Wendepunkt ein, worauf sich die Absorptionsvermögen gewissen Grenzwerten nähern. Das individuelle Verhalten der Materie, welches bei großen Geschwindigkeiten nur beim Wasserstoff etwas ausgeprägt war, tritt bei geringen Geschwindigkeiten mehr und mehr hervor. Wasserstoff zeigt hier seine Abweichung in solcher Vergrößerung, daß zuletzt sein Absorptionsvermögen das der anderen Gase sogar übersteigt, obgleich es das dünnste Gas ist. Argon und Luft absorbieren bei größeren Geschwindigkeiten nach Reihenfolge ihrer Dichten, wechseln aber ihre Plätze bei geringeren Geschwindigkeiten. Die Masse des Mediums, welche bei großen Geschwindigkeiten in erster Annäherung allein für das Absorptionsvermögen bestimmend ist, ist bei kleinen Geschwindigkeiten durchaus nicht mehr maßgebend.

Da die Diffusion sich analog verhält, so folgt, daß beide Erscheinungen einer gemeinsamen Ursache ihre Entstehung verdanken. Da Kathodenstrahlen eine Diffusion, d. h. eine Ablenkung, nur soviel wir wissen durch elektrische und magnetische Kräfte erfahren, so sind wir gezwungen, anzunehmen, daß im Innern der Atome elektrische Kräfte vorhanden sind, oder anders ausgedrückt, elektrische Kraftfelder, die sich um gewisse Zentren in den Atomen konzentrieren, in deren Nähe sie größere Intensität aufweisen, als ferner von denselben, sowie die Stärke eines magnetischen Kraftfeldes in bekannter Weise um die zwei Pole sich konzentriert. Ein Elektron, welches derartige Felder mit beweglichen Zentren passiert, wird absorbiert, wenn es in genügend starke Teile dieser Felder gelangt; anderenfalls wird es mit mehr oder weniger abgelenkter Kraft hindurchgelassen werden. Der ganze Querschnitt des Atoms teilt sich in zwei Teile, in einen absorbierenden und einen durchlassenden.

Lenard hat die Frage zu beantworten gesucht, ob diese Zentren ein besonderes undurchdringliches Eigenvolumen aufweisen oder allgemein, ob außer den Kraftfeldern sonst noch etwas in den Atomen vorhanden ist. Er kommt zu dem Ergebnis, daß z. B. in 1 cbm Platin höchstens 1 cmm undurchdringliches Eigenvolumen vorhanden ist. Nach dieser Anschauung besteht somit der von der Materie erfüllte Raum nur aus Kraftfeldern, die Atome sind im wesentlichen auch nur Kraftfelder.

In nahem Zusammenhang mit der Absorption der Kathodenstrahlen steht ihre Eigenschaft, die durchstrahlten Gase in Leiter zu verwandeln. Da es zunächst nahe lag, diesen Vorgang als abhängig von der Dichte anzusehen, untersuchte McLennan (1901) die Beziehung zur Dichte. Er fand, daß zwei Gase unter denselben Versuchsbedingungen bei gleicher Dichte die gleiche Leitfähigkeit zeigen. Da, wie Lenard (1894) bewiesen, die Absorption nur von der Dichte und nicht von der chemischen Natur des durchstrahlten Körpers abhängt, so erschien der Zusammenhang zwischen der Absorption und der erzeugten Leitfähigkeit bestätigt. Bald darauf (1902) fand Lenard, daß beide Erscheinungen keineswegs immer parallel verlaufen. Während nämlich die langsamsten Kathodenstrahlen die größte Absorption zeigen, geben sie so zwar dem Gas durch die vielen in den Atomen stecken gebliebenen Elektronen die Fähigkeit positive Körper zu entladen, erzeugen aber keine positiven Teilchen. Infolgedessen ist die Leitfähigkeit unipolar, indem nur positiv

geladene Körper ihre Ladung verlieren. Benutzt man dagegen Strahlen, deren Geschwindigkeit höher ist als die, die ein Elektron besitzt, nachdem es einen Potentialfall von 11 Volt durchlaufen hat, so erhält man Entladung beider Elektrizitäten, d. h. im Gas sind sowohl positive als auch negative Teilchen enthalten. Sie entstehen dadurch, daß Kathodenstrahlen, welche die erwähnte Geschwindigkeit besitzen, aus den Substanzen, auf die sie treffen, Elektronen frei machen, die nur geringe Geschwindigkeit besitzen. Treffen die Strahlen also auf Gasmoleküle, so lösen sie eine sekundäre Kathodenstrahlung aus und lassen die Moleküle positiv geladen zurück. Die Fähigkeit der primären Kathodenstrahlen sekundäre auszulösen ist eine Funktion der Geschwindigkeit, aber eine andere als die Absorption. Zunächst besitzen die langsamsten Strahlen, die am stärksten absorbiert werden, diese Fähigkeit überhaupt nicht. Ist die Grenze von 11 Volt überschritten, so steigt sie, erreicht ein Maximum bei etwa 300 Volt und fällt dann wieder ab. Die Absorption dagegen sinkt beständig mit wachsender Geschwindigkeit (Lenard 1903, 1904).

Diese Schlüsse sind durch Messungen von Kossel (1912) und S. Bloch (1912) bestätigt worden. Letzterer hat auch die Anzahl der sekundären Ionen gemessen, welche ein Kathodenstrahl von der Geschwindigkeit $2{,}76 \cdot 10^{10}$ cm/sec auf 1 cm Weges in Luft von Atmosphärendruck erzeugt; es waren 54 Ionen. Auf das Verfahren von Wilson (1912) die Bahnen der Elektronen und die Abschleuderung von sekundären Elektronen durch den Stoß sichtbar zu machen, sei wenigstens hingewiesen.

6. Kathodenzerstäubung. Wenn Kathodenstrahlen von einer Metallelektrode ausgehen, so beschlägt sich nach einer gewissen Zeit die benachbarte Glaswand, indem zu gleicher Zeit die Elektrode zerstäubt. Der Vorgang ähnelt der Zerstäubung galvanisch geglühter Drähte, doch ist ein Zusammenhang beider Erscheinungen noch nicht sicher festgestellt. Nach den Untersuchungen von V. Kohlschütter, der sich seit 1906 mit dieser Frage beschäftigt, ist die Zerstäubung nicht durch das Entweichen okkludierten Gases aus dem Kathodenmetall bedingt; auch steigert Zusatz von Sauerstoff zu einem anderen Gase die Zerstäubung nicht, wie bei einem glühenden Metall. Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Zerstäubbarkeit ist in allen Gasen die gleiche. Hand in Hand mit der Zerstäubung erfolgt stets eine Abnahme des Druckes. Es ist noch nicht entschieden, ob sich dabei chemische Verbindungen bilden oder nur eine Okklusion des Gases stattfindet. Da auch die Edelgase, von denen keine Verbindungen bekannt sind, verschwinden, so ist das letztere wohl der Fall.

Ueber den Mechanismus der Zerstäubung ist eine Kontroverse zwischen Kohlschütter, Fischer und Hähnel und J. Stark (1909 bis 1910) entstanden. Kohlschütter sieht den Zerstäubungsprozeß als einen chemischen Vorgang an. Auf entgegengesetztem Standpunkt stehen Fischer und Hähnel. Da nach ihren Versuchen das Gas, wenn es nicht eine beständige Verbindung mit dem Elektrodenmetall bildet, für die Zerstäubung ganz gleichgültig ist, so halten sie den Vorgang für einen rein physikalischen Prozeß. Die Richtigkeit dieser Versuche wird von Kohlschütter bestritten; er fand das bei gleichen Stromstärken und Spannungen die zerstäubten Mengen in Argon größer als in Stickstoff und in beiden beträchtlich größer sind als in Wasserstoff; die chemische Natur des Gases ist daher hiernach von wesentlichem Einfluß.

Nach der Theorie von J. Stark handelt es sich bei der Zerstäubung im wesentlichen um physikalische Vorgänge und zwar spielen eine maßgebende Rolle dabei die auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen. Diese besitzen beim Auftreffen eine große kinetische Energie und einen Teil davon können sie durch Stoß an die Metallatome abgeben. Diese erhalten eine Geschwindigkeit in Richtung des Stoßes, treffen auf andere Atome auf und werden von diesen reflektiert. Erhalten sie hierbei eine genügend große Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche, nach außen, so können sie in den Gasraum austreten und entweder infolge von Bremsung auf die Kathode zurückkehren oder sich an die Gefäßwand niederschlagen.

Diese Theorie hat Kohlschütter in einer späteren Arbeit (1910) auf Grund seiner Versuche erweitert.

Die Zerstäubung wird häufig benutzt, um Metalle in sehr dünnen Schichten niederzuschlagen; je nach der Dauer hat man es in der Hand, die Schicht mehr oder weniger dick zu machen (vgl. z. B. Rümelin 1912).

7. Braunsche Röhre. Um den zeitlichen Verlauf variabler Ströme zu demonstrieren, hat F. Braun (1897) ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf die Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen durch magnetische Kräfte beruht. Von den Kathodenstrahlen wird durch eine kleine Oeffnung der größte Teil abgeblendet, so daß nur ein feiner Strahl hindurchdringen kann. Dieser fällt auf einen senkrecht zur Richtung der Bahn in der Röhre angebrachten Fluoreszenzschirm, der aus einer auf Glimmer aufgetragenen fluoreszierenden Masse besteht. Da der Glimmer durchsichtig ist, so kann man die leuchtende Stelle von allen Seiten erkennen. Schiebt man nun an das Rohr in der Nähe des Dia-

phragmas eine kleine Magnetisierungsspule, die sogenannte Indikatorspule, und läßt dieselbe vom Strom durchfließen, so wird der Lichtfleck abgelenkt. Ein Wechselstrom versetzt ihn in Schwingungen. Der Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß er frei von Eigenschwingungen und von Trägheit ist. Behufs Untersuchung von Vorgängen, die sich im Laufe der Zeit ändern, hat er schon außerordentlich wertvolle Dienste geleistet. Ein einfaches Verfahren, die Bewegungen des Phosphoreszenzfleckes zu photographieren, hat Zenneck (1913) ausgearbeitet.

Schluß. In diesem Kapitel sind die Eigenschaften der Kathodenstrahlen, welche von radioaktiven Substanzen ausgehen, die sogenannten β-Strahlen, und ebenso die, welche beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht oder beim Glühen usw. auftreten, nur wenig berücksichtigt worden. Es sei deswegen auf die betreffenden Abschnitte dieses Handwörterbuchs noch besonders hingewiesen.

Literatur. *Zusammenfassende Arbeiten:* ***G. C. Schmidt****, Die Kathodenstrahlen. 2. Aufl., 127 S. Braunschweig. In diesem Buch ist die Literatur bis zum Jahre 1906 angegeben. Bei den späteren in diesem Aufsatz besprochenen Arbeiten ist stets das Jahr hinzugefügt, so daß sie mit Hilfe der Fortschritte der Physik oder der Beiblätter zu den Annalen der Physik leicht aufgefunden werden können.* — ***J. J. Thomson****, Conduction of Electricity through Gases. 678 p. Cambridge 1906.* — ***P. Lenard****, Die Kathodenstrahlen. Nobel-Vorlesung. 44 S. Leipzig 1906.*

Gerhardt C. Schmidt.

Kautschuk.

1. Geschichtliches und Allgemeines. 2. Gewinnung des Naturkautschuks. 3. Chemische Konstitution des Kautschuks. 4. Physikalische Eigenschaften des Kautschuks. 5. Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. 6. Technische Herstellung von Kautschukwaren. 7. Analyse des Kautschuks.

1. Geschichtliches und Allgemeines. Die ersten Nachrichten über Gegenstände aus Kautschuk stammen aus der Zeit der Entdeckung Amerikas. Kolumbus soll zuerst gelegentlich seiner zweiten Amerikareise 1493 bis 1496 auf Haiti bei den Eingeborenen Kautschukbälle beobachtet haben. Die ersten wissenschaftlichen Berichte über das Vorkommen von Kautschuk in der Gegend des Amazonenstromes rühren von den französischen Forschern Condamine und Bouguer her, die im Auftrage der französischen Regierung 1736 nach Equador reisten, um dort Gradmessungen vorzunehmen. Technische Verwendung, in beschränktem Umfange, fand der Kautschuk in Europa zuerst seit 1770, als Priestley seine Verwendbarkeit als Radiergummi erkannte. Ein gewaltiger Aufschwung der Kautschukindustrie trat aber erst ein, als auf Grund der Entdeckungen von Goodyear 1839 und Hancook 1843 die Fähigkeit des Kautschuks, durch Einwirkung von Schwefel bei höherer Temperatur in vulkanisierten Kautschuk überzugehen, entdeckt wurde. Neben dieser „Heißvulkanisation" wurde 1846 die „Kaltvulkanisation" bekannt, bei welcher Kautschuk mit Schwefelchlorürlösung bei Zimmertemperatur behandelt wird (Parkes). Im Jahre 1851 endlich beobachtete Goodyear beim Erhitzen von Kautschuk mit größeren Mengen Schwefel bei höheren Temperaturen die Bildung des Hartgummis.

Heutzutage findet der Kautschuk die mannigfaltigste technische Verwendung. Erwähnt sei u. a. die Herstellung von Schläuchen, Dichtungsmaterialien, Fahrrad- und Automobilreifen, isolierenden Umhüllungen für Kabel und Gummibälle. Hierzu kommen die chirurgischen Waren, die gummierten Stoffe, Gummischuhe, Radiergummi usw. Hartgummi wird u. a. in der Kammfabrikation und in der Elektrotechnik benutzt.

Die Weltproduktion an Rohkautschuk beträgt zurzeit etwa 100000 t jährlich im Betrage von etwa 1 Milliarde Mark.

2. Gewinnung des Naturkautschuks. Der Kautschuk findet sich im Milchsaft gewisser Pflanzen, z. B. gewisser Euphorbiaceen (Wolfsmilchgewächse). Der Hauptvertreter dieser Klasse ist die Hevea brasiliensis, die sich in den südamerikanischen Urwäldern im Gebiete des Amazonasstromes in gewaltigen Bäumen findet. Die Bäume werden angeritzt, der Milchsaft gesammelt, und der Kautschuk daraus durch ein Räucherungsverfahren abgeschieden. Das so erhaltene Produkt, das nach dem Ausfuhrhafen des Amazonasgebietes, Parà, gewöhnlich als Parakautschuk bezeichnet wird, bildet zurzeit noch das wertvollste Rohmaterial für die Kautschukindustrie.

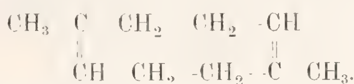
Neben den südamerikanischen Ländern (vornehmlich Brasilien und Peru) bildet zurzeit noch Afrika die Hauptquelle des Wildkautschuks. Die kautschukliefernden Pflanzen Afrikas sind großenteils Lianen aus der Familie der Landolphien.

Der gewaltige Kautschukbedarf der modernen Technik hat seit einiger Zeit zur systematischen Bebauung ungeheurer Flächen in Kautschukplantagen, in erster Linie in den asiatischen Ländern, den malayischen Staaten, Ceylon usw. geführt, die für den Anbau der Hevea brasiliensis sich besonders geeignet erwiesen. Auch in Afrika ist man neuerdings mit der Anlage von Kautschuk-

plantagen eifrig am Werke. In den deutschen Kolonien scheinen namentlich Manihotsorten neben Funtumia (Kickxia) und Ficus Bedeutung zu erlangen. Es ist nur eine Frage der Zeit, daß die Hauptmenge der Weltproduktion durch den Plantagenkautschuk gedeckt wird.

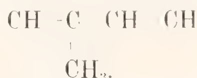
Nachdem in jüngster Zeit auch die Synthese des Kautschuks gelungen ist, wird man vielleicht in nicht allzu ferner Zeit auch mit der technischen Herstellung synthetischen Kautschuks rechnen müssen.

3. Chemische Konstitution des Kautschuks. Der Kautschuk ist ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Seine Formel ist nach Harries sehr wahrscheinlich die eines Dimethylcyklooktadiens:

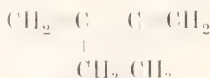


Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen wird durch die Additionsfähigkeit des Kautschukkohlenwasserstoffes bewiesen. So vermag er z. B. zwei Moleküle Ozon, Brom, Chlor- und Bromwasserstoff anzulagern. Durch Spaltung des Diozonides mit Wasser erhielt Harries Lävulinaldehyd und ein Superoxyd des Lävulinaldehyds. Letzteres spaltet sich beim anhaltenden Kochen in Lävulinaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, welches sekundär den Aldehyd zu Lävulinsäure oxydiert.

Beim Erhitzen von Kautschuk treten als Zersetzungsprodukte u. a. Isopren C_5H_8 und Dipenten $C_{10}H_{16}$ auf. Letzteres bildet sich vermutlich sekundär aus Isopren. Das Isopren ist ein Kohlenwasserstoff der Butadienreihe, enthält also zwei benachbarte (konjugierte) Doppelbindungen. Seine Formel ist die eines Methylbutadiens:



Umgekehrt vermag Isopren sich in Kautschuk zurückzuverwandeln. Jedoch dauerte es lange, bis reproduzierbare Versuchsbedingungen aufgefunden wurden, unter denen diese Synthese des Kautschuks stets gelang. Nach einem Patente der Bayerschen Farbwerke in Elberfeld (Hofmann und Coutelle) wird reines Isopren beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart anderer Stoffe zu Kautschuk polymerisiert. Die gleiche Reaktion läßt sich auf zahlreiche andere Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen z. B. Erythren $CH_2 = CH - CH = CH_2$ oder Dimethylbutadien



anwenden, und führt zu kautschukähnlichen Körpern, die sich aber vom Isoprenkautschuk chemisch und physikalisch unterscheiden. Unabhängig von Hofmann und Coutelle veröffentlichte Harries als erster die Beobachtung, daß Isopren bei Gegenwart von Essigsäure durch Erhitzen im Rohr in Kautschuk sich umwandeln läßt. Isomere Kautschuke werden durch Kondensation der vorher genannten Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe bei Gegenwart von metallischem Natrium erhalten.

Als Ausgangsprodukte zur technischen Darstellung von Isopren kommen u. a. Parakresol aus dem Steinkohlenteer, bestimmte Fraktionen des Petroleums, für das Erythren Phenol und die ersten Destillationsprodukte im Kokereibetriebe, für das Dimethylbutadien das Aceton in Frage.

4. Physikalische Eigenschaften des Kautschuks. Der Kautschuk findet hauptsächlich wegen seiner elastischen Eigenschaften, wegen seiner elektrischen Isolierfähigkeit und seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff im vulkanisierten Zustande Verwendung. Das spezifische Gewicht von technisch reinem Parakautschuk beträgt etwa 0,9. Beim vulkanisierten Kautschuk schwankt es je nach der Zusammensetzung der Mischung und kann bis gegen 4 betragen. Als Dielektrizitätskonstante des vulkanisierten Kautschuks wird 2,7 angegeben. Der spezifische Widerstand für Hartgummi bei 19^0 in Luft von 48% Feuchtigkeit wurde bei einer Meßspannung von 540 Volt für 1 mm zu mehr als 4200 10^6 Megohm/cm gefunden. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist für verschiedene Gase sehr verschieden. Kohlensäure diffundiert mehr als 13mal so schnell, Wasserstoff etwa 5,5 mal so schnell durch vulkanisierten Kautschuk als Stickstoff.

5. Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. Am wahrscheinlichsten ist zurzeit die Annahme, daß bei der Vulkanisation zunächst Adsorption des Schwefelchlorürs und Schwefels durch den Kautschuk, in zweiter Linie chemische Reaktion eintritt. Als Endprodukte der chemischen Einwirkung wurde für Schwefelchlorür von Hinrichsen und Kindscher die Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$, für Schwefel von Weber, Spence sowie Hinrichsen und Kindscher die Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ isoliert.

6. Technische Herstellung von Kautschukwaren. In der Fabrik wird der Rohkautschuk durch Waschen zwischen Walzen von mechanischen Verunreinigungen (Sand, Rinde usw.) befreit (Waschverlust). Die so erhaltenen Felle bilden nach dem Trocknen den „technisch reinen" Kautschuk. Er enthält außer dem Kautschukkohlenwasserstoff noch die sogenannten Harze, ferner Eiweiß-

stoffe und mineralische Bestandteile. Das Mischen mit Schwefel und Füllstoffen erfolgt auf heizbaren Mischwalzen. Die Herstellung homogener Gemische beruht auf der Eigenschaft des Rohkautschuks, beim Erwärmen plastisch zu werden. Die fertigen Mischungen werden in Kalandern zu dünnen Platten ausgewalzt und letztere zur Erzielung der gewünschten Stärke aufeinander gelegt. Die Heißvulkanisation erfolgt in Formen oder unmittelbar in Talkum im Autoklaven oder zwischen erhitzten Platten (Vulkanisationspresse).

In technischen Weichgummiwaren beträgt der Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel durchschnittlich etwa 3%, bezogen auf den Reinkautschuk.

7. Analyse des Kautschuks. Bei der chemischen Untersuchung von Rohkautschuk sind außer der Kautschuksubstanz selbst noch Feuchtigkeit, Harze, Eiweißstoffe und Mineralbestandteile zu berücksichtigen. Die Bestimmung der Harze erfolgt durch erschöpfende Extraktion mit Aceton und Wägen des nach Verdampfen der Acetonlösung verbleibenden Rückstandes. Die Eiweißstoffe werden aus dem Stickstoffgehalte, der nach Kjeldahl bestimmt wird, durch Multiplikation mit 6,25 berechnet. Zur Ermittelung der meist geringen Mengen von Mineralstoffen genügt in der Regel die Veraschung. Der Reinkautschukgehalt berechnet sich aus der Differenz der gesamten Verunreinigungen von 100. Von den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur direkten Kautschukbestimmung scheint das Tetrabromidverfahren am ehesten Aussicht auf Erfolg zu bieten.

Die Analyse von vulkanisiertem Kautschuk ist durch die überaus große Mannigfaltigkeit der für Kautschukmischungen verwendeten Zusatzstoffe überaus schwierig, oft genug überhaupt nicht mit Sicherheit durchführbar. Wegen Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden.

Literatur. ***F. W. Hinrichsen* und *K. Memmler***, *Der Kautschuk und seine Prüfung. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1910.* — ***R. Ditmar***, *Die Synthese des Kautschuks. Verlag von Steinkopff, Dresden und Leipzig 1912.*

F. W. Hinrichsen.

Kekulé von Stradonitz

August.

Zu Darmstadt am 7. September 1829 geboren, war er Privatdozent in Heidelberg 1856, wo er seine ersten, die organische Chemie fördernden Arbeiten erscheinen ließ, dann 1858 bis 1866 Professor in Gent an der Universität, sodann bis zu seinem Tode am 13. Juli 1896 in Bonn als Professor der Chemie mit nachhaltigstem Erfolge tätig. Als Lehrer hat Kekulé durch seinen höchst anregenden Unterricht im Hörsaal wie im Laboratorium eine große Zahl von Schülern zu Forschern herangebildet. Durch sein Lehrbuch der organischen Chemie (Erlangen. Seit 1859 erscheinend), in dem er als erster die erweiterte typische Betrachtungsweise und später die Strukturlehre konsequent durchzuführen suchte, hat er großen Einfluß auf die heranwachsende Generation der Chemiker ausgeübt. Ganz besonders durch die glückliche Auffassung der Benzols als eines Hexamethins, das die Grundlage der sogenannten aromatischen Verbindungen bildet, gab er einem großen Teil von experimentellen Forschungen eine Richtung, die heute noch stark vorherrscht. Insbesondere hat die ganze Farbenchemie dadurch eine mächtige Anregung erhalten, die zu ihrer glänzenden Entwickelung ganz wesentlich beitrug.

In seinen chemischen Untersuchungen über Knallquecksilber, ungesättigte zweibasische Säuren, Kondensationen des Aldehyds, hat er sich als ausgezeichneter Forscher bewährt. Ueberall hielt sich Kekulé an die Grundvorstellung, das Kohlenstoffatom sei vierwertig. In der Durchführung des Satzes, daß jedes Element nur eine einzige bestimmte Wertigkeit habe, ist er offenbar zu weit gegangen.

Früher an der Herausgabe der kritischen Zeitschrift für Chemie beteiligt, dann an der von Liebigs Annalen, hat Kekulé in diesen Blättern seine wichtigsten Arbeiten veröffentlicht. Ueber sein Leben und Wirken geben die Nachrufe von H. Landolt Ber. **29**, 1971 und von Anschütz Ber. **36**, 4616 Aufschluß.

E. v. Meyer.

Kepler

Johannes.

Geboren am 27. Dezember 1571 in Weil in Württemberg, gestorben am 15. November 1630 in Regensburg. Die Kränklichkeit des Knaben und die Armut der Eltern erlaubten von 1577 an nur einen vielfach unterbrochenen Schulbesuch, bis Kepler 1584 die Klosterschule zu Adelberg und 1586 die zu Maulbronn bezog. Nach Ablegung des Bakkalaureatsexamens trat er in das theologische Stift in Tübingen ein, in der Absicht, Theologe zu werden; 1591 wurde er dort Magister. Da er sich jedoch mit der damals herrschenden orthodoxen Richtung nicht befreunden konnte, und die Lehre des Kopernikus, in die sein Lehrer Maestlin ihn einführte, sein Interesse mächtig fesselte, wandte er sich in der Folge ganz der Mathematik und Astronomie zu. 1594 finden wir ihn als Professor der Mathematik und Moral am Gymnasium zu Graz. Durch gelungene astrologische Prophezeiungen gelangte er bald zu populärer Berühmtheit; in der wissenschaftlichen Welt wurde sein Name bekannt durch sein Erstlingswerk Mysterium cosmographicum, 1596 erschienen, das ihm auch

mit Galilei und Tycho de Brahe in Beziehungen brachte. Die 1598 dort einsetzenden Protestanten-verfolgungen machten seine Lage schwierig, und als er 1600 zwischen Uebertritt zum Katholizismus oder Auswanderung zu wählen hatte, folgte er einer Anregung Tychos und ging nach Prag, um diesem bei der Berechnung seiner Planetentafeln zu unterstützen. Nach dem bald darauf erfolgten Tod Tychos rückte er 1601 in dessen Stelle als kaiserlicher Mathematiker Rudolfs II. Diese Prager Jahre waren in wissenschaftlicher Beziehung glänzend. Hier fand Kepler die beiden ersten seiner Planetengesetze (Keplersche Gesetze 1609), gab die Theorie des astronomischen (Keplerschen) Fernrohrs und begründete die Dioptrik. Immer kümmerlicher und trauriger gestalteten sich aber seine Lebensverhältnisse, der Tod kehrte wiederholt in seiner Familie ein und die Nahrungssorgen wurden immer drückender, da sein Gehalt ihm nie voll ausbezahlt wurde. Als auch nach dem Regierungsantritt Kaiser Matthias seine Verhältnisse sich nicht besserten, nahm er eine Anstellung an der Landschaftsschule zu Linz an; er lehrte dort Mathematik, revidierte die Landesaufnahme und arbeitete an der Vollendung seiner Planetentafeln, die aber erst 1627 unter dem Titel Tabulae Rudolphinae in Ulm erschienen. Daneben beschäftigte ihn der Bau des Sonnensystems lebhaft und er suchte eine Beziehung zwischen den Umlaufszeiten der Planeten zu finden; diese Bemühungen wurden 1618 gekrönt durch die Auffindung des dritten Gesetzes der Planetenbewegung, das er 1619 in der Schrift Harmonices mundi libri V veröffentlichte. Bald nach dem Tod seiner ersten Frau 1616 hatte er sich wieder verheiratet, doch auch von den dieser Ehe entsprossenen Kindern starben mehrere. Neuen Kummer bereitete ihm ein Hexenprozeß, in den seine 70jährige Mutter verwickelt war, und er scheute die weite Reise von Oberösterreich nach Württemberg nicht, um ihr beizustehen und sie vor der Folter zu bewahren. Auch in Linz ließen Religionsverfolgungen ihm den Boden unter den Füßen heiß werden und er siedelte nach Ulm über. Auf wiederholte Reklamationen wegen des immer noch unregelmäßig fließenden Gehalts von Ferdinand II. an Wallenstein verwiesen, suchte er diesen 1628 in Sagan auf. Wallenstein wollte ihn mit einer Professur in Rostock abfinden, und Kepler wandte sich nach Regensburg, um sein Recht vor dem Reichstag geltend zu machen; dort erlag er nach wenigen Tagen den Strapazen der Reise. Seine gesammelten Werke wurden von Frisch, (Frankfurt 1858 bis 1871) herausgegeben.

Literatur. ***Breitschwert***, *Johann Keplers Wirken. Stuttgart 1830.* — ***Rütlinger, Neumann und Gruner***, *Johann Kepler. Stuttgart 1868.* — ***H. Müller***, *Die Keplerschen Gesetze. Braunschweig 1870.* — ***Herz***, *Keplers Astrologie. Wien 1895.* — ***S. Günther***, *Kepler, Galilei. Berlin 1896.*

E. Drude.

Kerner von Marilaun
Anton.

Geboren am 12. November 1831 in Mautern (Niederösterreich), ging 1848 nach Wien um Medizin zu studieren, worin er 1854 auch promovierte. Schon ein Jahr später verließ er indessen diese Laufbahn, um sich der Botanik zu widmen. Er wurde zunächst Lehrer an der Oberrealschule in Ofen und 1858 Professor der Naturgeschichte am Polytechnikum daselbst. 1860 wurde er nach Innsbruck und 1879 von dort nach Wien als Professor für systematische Botanik berufen. Dort starb er am 21. Juni 1898. Er ist der Verfasser trefflicher blütenbiologischer und floristisch-pflanzengeographischer Werke, namentlich über Ungarn und Siebenbürgen (1867 bis 1875) und die Donauländer überhaupt (1863), sowie besonders auch der Alpen. In weiteste Kreise ist sein „Pflanzenleben" (Leipzig, 1. Aufl. 1888/91, 2 Bde.) gedrungen, ein populäres Werk, in welchem aber auch eine Fülle origineller Beobachtungen aus seinem besonderen Arbeitsgebiet enthalten ist.

W. Ruhland.

Kerr
John.

Geboren am 17. Dezember 1824 in Ardrossan, Schottland, gestorben am 18. August 1907. Er studierte in Glasgow in den Jahren 1841 bis 1846 im theologischen College der Free Church of Scotland und wurde 1857 Lehrer am Free Church Training College for Teachers in Glasgow. Die Royal Society ernannte ihn zu ihrem Mitglied. Bemerkenswert sind seine Untersuchungen über die Doppelbrechung im elektromagnetischen Felde und über die Drehung der Polarisationsebene des Lichts bei der Reflexion an Eisen, letztere unter dem Namen Kerreffekt bekannt.

E. Drude.

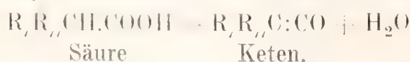
Ketene.

1. Allgemeines. 2. Darstellung. 3. Eigenschaften. 4. Spezielles.

1. Allgemeines. Unter Ketenen versteht man Verbindungen der Formel $R_{,}R_{,,}C:C:O$, die entweder als Derivate von Aldehyden und Ketonen oder als intramolekulare Säureanhydride anzusehen sind:

$$RCH:O,\ RCH:C:O;\quad R_{,}R_{,,}O:C,\ R_{,}R_{,,}C:C:O$$

Aldehyd, Aldo-Keten; Keton, Keto-Keten;



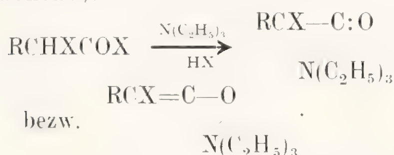
$$R_{,}R_{,,}CH.COOH = R_{,}R_{,,}C:CO + H_2O$$

Säure Keten.

Die erstere Auffassung ist eine rein formale, denn die Ketene zeigen die typischen Karbo-

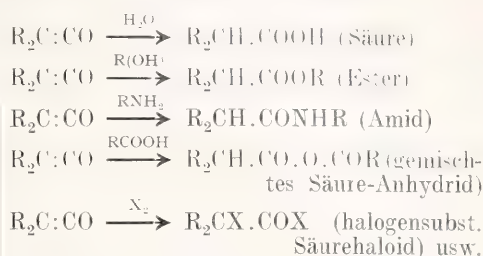
nylreaktionen der Aldehyde und Ketone nicht. Hingegen entspricht ihre Deutung als intramolekulare Säureanhydride wenigstens ihrer Bildungsweise, wenngleich ihre Reaktionen von denen der Säureanhydride fundamental abweichen und mehr Aehnlichkeit mit denen der Isocyanate RN:C:O aufweisen.

2. Darstellung. Als allgemeinste Darstellungsmethode von Ketenen hat sich Halogenentziehung aus halogenierten Säurehaloiden bewährt (Staudinger 1905): $R_{\prime}R_{\prime\prime}CXCOX + Me = R_{\prime}R_{\prime\prime}C:C:O + MeX_2$. Der Prozeß ist mit Chlor- oder Bromderivaten realisierbar. Nötig ist Anwendung eines Lösungsmittels (Aether, Essigester) und absoluter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff bezw. Luft. Als Halogen entziehendes Metall ist Zink am brauchbarsten. Versuche zur Halogenabspaltung mit tertiären Basen haben zu den sogenannten Keteniumverbindungen geführt (E. Wedekind):

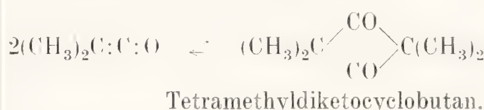


Andere Darstellungsmethoden für Ketene sind nur in speziellen Fällen brauchbar (vgl. unter Spezielles).

3. Eigenschaften. Die Ketene sind teils farblose (so die Aldoketene), teils farbige Stoffe (so die Ketoketene), die außerordentlich reaktionsfähig sind. Das Keten selbst, $CH_2:C:O$, ist ein Gas; die substituierten Ketene sind mehr oder minder hochsiedende Flüssigkeiten; Diphenylenketen, $(C_6H_4\text{-})_2C:C:O$, ist fest. Ursache der Reaktionsfähigkeit ist das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung $>C = CO$, welche einen besonders hohen Grad des Ungesättigtseins aufweist. So addieren sich an diese Bindung leicht Wasser, Alkohole, primäre und sekundäre Amine, Säuren, Halogen usw. Die jeweils stattfindenden Prozesse sind derart zu formulieren:



Weiterhin zeigen die Ketene große Neigung zur Polymerisation, die bei Aldoketenen durchweg auftritt, bei den Ketoketenen aber vom Dimethyl- zum Diphenylderivat abnimmt. Hierbei entstehen, wenn Kondensationsmittel abwesend sind, vorwiegend Dimere, die als Cyclobutanderivate aufgefaßt werden müssen, z. B.

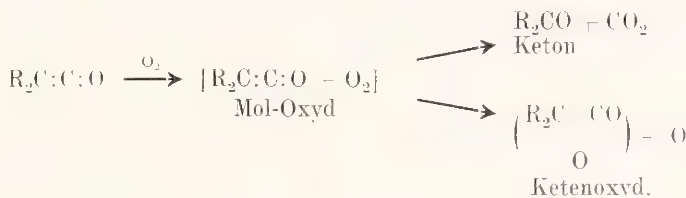


Tetramethyldiketocyclobutan.

Bemerkenswerteste Eigenschaft dieser Diketocyclobutane ist ihr Zerfall in 2 Moleküle des Ausgangsketens beim Erhitzen.

Bei Anwesenheit von Kondensationsmitteln kompliziert sich der Polymerisationsvorgang der Ketene ganz erheblich.

Die Ketene sind ferner außerordentlich leicht oxydierbar. Dabei entstehen zunächst explosive Mol-Oxyde, die in Keton und Kohlensäure bezw. Ketenoxyd und Sauerstoff zerfallen. Auf die Art des jeweils vorherrschenden Reaktionsverlaufs haben die Substituenten maßgebenden Einfluß:

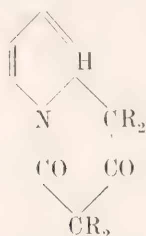


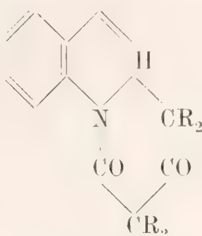
Hinsichtlich Konstitution der Mol-Oxyde sowie der wahrscheinlich nicht monomolekularen Ketenoxyde sind die Untersuchungen nicht abgeschlossen.

Die Ketoketene lagern sich leicht auch an ungesättigte Bindungen aller Art an. Dabei entstehen Vierringe, seltener Sechsringe. Die durch Addition an $C = C$, $C = O$, $C = N$, $C = S$, $N = O$, $N = N$ usw. gebildeten Vierringkomplexe von meist heterozyklischer Beschaffenheit haben alle leichte Spaltbarkeit in zwei ungesättigte Komplexe gemeinsam. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden.

Erwähnt sei ferner, daß Tertiärbasen mit $C = N$ Doppelbindung (Chinolin, Pyridin) mit Ketoketenen eigentümliche Substanzen liefern, die als Ketenbasen (nicht mit Keteniumverbindungen zu verwechseln) bezeichnet werden. Die Pro-

dukte haben wahrscheinlich folgende Konstitution:





Pyridinderivat Chinolinderivat.

Wenn in den Gruppen $>CR_2$ beide $R = CH_3$ oder C_2H_5 oder ein $R = CH_3$, das andere $R = C_6H_5$ sind, dann ist die Stabilität der Ketenbasen eine hohe. Solche mit den Gruppen $>C(C_6H_5)_2$ oder $>C(C_6H_4\text{-})_2$ sind hingegen beim Erhitzen in die Komponenten spaltbar.

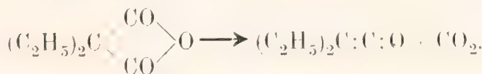
4. Spezielles. Keten, $CH_2:C:O$, ist ein farbloses, giftiges Gas von stechendem Geruch. Verflüssigt sich bei —56°, erstarrt bei —151°. Er ist von Wilsmore entdeckt und kann durch pyrochemische Zersetzung von Essigsäureanhydrid oder Essigester (Wilsmore) bezw. Aceton (Schmidlein und Bergmann), sowie aus Bromacetylbromid mit Zink (Staudinger und Klever) erhalten werden. Polymerisiert sich leicht, ist aber gegen Sauerstoff nicht empfindlich.

Von anderen Aldoketenen sind noch das Methyl-, Aethyl- und Phenylderivat dargestellt, aber z. T. noch nicht in reinem Zustand erhalten worden.

Von Ketoketenen seien angeführt:

Dimethylketen, $(CH_3)_2C:C:O$, gelbe Flüssigkeit, die bei 34° siedet und bei —98° erstarrt. Leicht polymerisierbar. Addiert sich nicht besonders schnell an ungesättigte Systeme an, ist aber leicht oxydierbar.

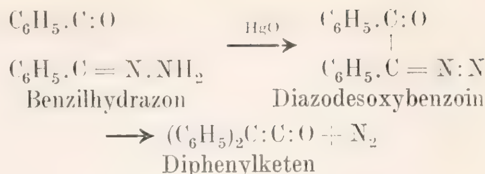
Diäthylketen, $(C_2H_5)_2C:C:O$, eine bei 91 bis 92° siedende gelbgrüne Flüssigkeit, wird aus Diäthylmalonsäureanhydrid durch Erhitzen im Vakuum (15 bis 20 mm) auf 100 bis 200° erhalten:



Ist relativ beständig und weniger reaktionsfähig als das Dimethylderivat. Autoxydabel.

Phenylmethylketen, $C_6H_5.C.CH_3:C:O$, schwierig darstellbar. Hell orangefarbene Flüssigkeit vom Sdp. 74° (12 mm). Beständig, autoxydabel.

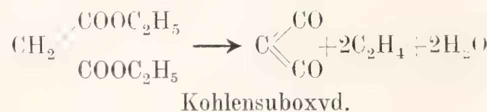
Diphenylketen, $(C_6H_5)_2C:C:O$: erstes bekanntes Keten (Staudinger 1905). Darstellbar aus Diphenylchloracetylchlorid mit Zink (Staudinger) oder aus Benzilhydrazon (G. Schroeter):



Orangefarbene Flüssigkeit vom Sdp. 146° bei 12 mm. Erstarrt in Kältemischung zu gelben Kristallen. Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Beständig bei Abschluß von Feuchtigkeit und Luft. Polymerisiert sich nur langsam, ist aber höchst autoxydabel. Das Keten kann auch in Form der leicht darstellbaren Chinolinverbindung zur Einwirkung auf weniger reaktionsfähige Stoffe gebracht werden.

Diphenylenketen $(C_6H_4\text{-})_2C:C:O$, wird aus Phenanthrenchinon über das Diphenylenchloracetylchlorid erhalten. Goldgelbe Kristalle, Fp. 90°. Außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff. Gibt eine Chinolinverbindung.

Kohlensuboxyd: Dieses von Diels und Wolf 1906 entdeckte Produkt ist ebenfalls den Ketenen zuzurechnen. Es entsteht aus Malonester oder Malonsäure mit P_2O_5:



Kohlensuboxyd.

Ferner aus Dibrommalonylchlorid mit Zink (Staudinger und Bereza). Farbloses, giftiges Gas, von unangenehm stechendem Geruch. Verdichtet sich bei +7° zu einer bei —107° erstarrenden Flüssigkeit. Unbeständig, leicht polymerisierbar. Nicht autoxydabel. Gibt mit Wasser, Alkohol usw. Malonsäure bezw. deren Derivate.

Literatur. *H. Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Neue Publikationen sind im Chemischen Centralblatt unter dem Stichwort „Ketene" zu finden.*

Johannes Scheiber.

Ketone.

I. Nomenklatur. II. Bildungsweisen. III. Physikalische Eigenschaften. IV. Chemisches Verhalten. V. Spezielle Ketone, 1. Ketone der Fettreihe: a) Gesättigte Ketone. b) ungesättigte Ketone. c) Polyketone. 2. Aromatische Ketone: a) Gesättigte Ketone. b) Ungesättigte Ketone. c) Polyketone. 3. Hydroaromatische Ketone.

I. Nomenklatur.

Die Ketone sind organische Substanzen, welche die Carbonylgruppe CO mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden ent-

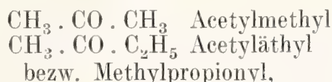
halten (R . CO . R). Je nachdem die Kohlenwasserstoffreste gleich oder verschieden sind, unterscheidet man **einfache** oder **gemischte** Ketone. Tritt statt eines Kohlenwasserstoffrestes ein Wasserstoffatom an die Carbonylgruppe, so erhält man **Aldehyde**, eine Körperklasse, die mit den Ketonen aufs engste verwandt ist (s. Aldehyde). Die einfachste Nomenklatur der Ketone erzielt man durch Angabe der beiden mit der Carbonylgruppe verbundenen Reste, an die man das Wort „Keton" anhängt, z. B.:



Nach einer anderen Bezeichnung setzt man die Silben „Keto" vor den Namen des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs:

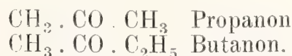


Man kann sich die Ketone auch durch Verknüpfung eines Säureradikals mit einem Kohlenwasserstoffrest entstanden denken und demnach Namen bilden wie:



eine Nomenklatur die sich bei komplizierteren Ketonen vielfach eingebürgert hat (z. B. $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ Dibenzoylmethan).

Nach der Genfer Nomenklatur wird einfach die Silbe „on" an den Namen des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs angehängt:

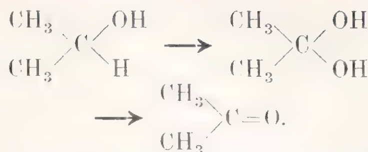


Außer diesen Namen sind noch eine Reihe von Trivialnamen in Gebrauch, die meistens auf die Darstellung der Körper Bezug haben (z. B. **Aceton** aus essigsaurem Kalk).

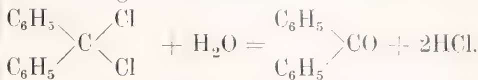
II. Bildungsweisen.

Die Ketone haben eine Reihe von Bildungsweisen mit den Aldehyden gemeinsam (vgl. den Artikel „**Aldehyde**"). Sie entstehen:

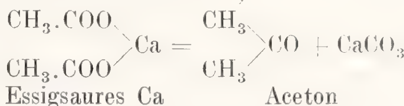
1. Durch Oxydation sekundärer Alkohole, wobei man intermediäre Bildung von 1,1-Glycolen annehmen muß:



2. Aus Halogenderivaten von Kohlenwasserstoffen, welche zwei Halogenatome an einem Kohlenstoffatom enthalten, durch Einwirkung von Wasser oder Alkali:

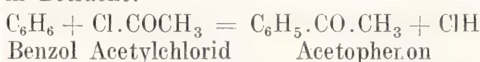


3. Durch Destillation der Calcium- oder Bariumsalze einbasischer Säuren (mit Ausnahme der Ameisensäure).



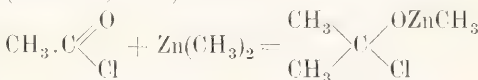
Verwendet man ein äquimolekulares Gemenge von Kalksalzen zweier verschiedener Säuren, so erhält man (neben den einfachen Ketonen) ein gemischtes Keton.

4. Aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid (Synthese von **Friedel-Crafts**). Diese Reaktion kommt fast nur für die aromatischen Ketone in Betracht:

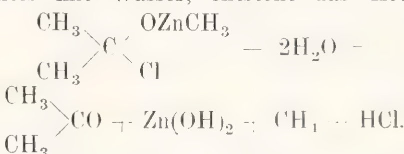


Statt des Aluminiumchlorids kann man in einigen Fällen mit Vorteil Eisenchlorid verwenden.

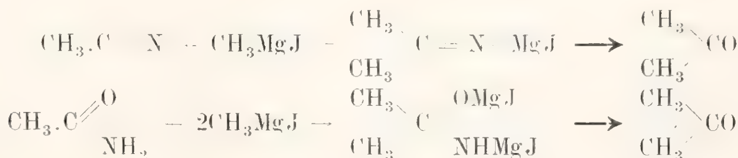
5. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride, eine Reaktion, die jetzt allerdings nur noch historisches Interesse hat (**Freund**, 1860).



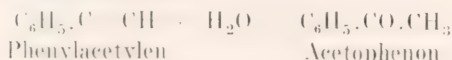
Durch Zersetzen dieses Additionsproduktes mit Wasser, entsteht das Keton:



6. Durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Nitrile und Säureamide und Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser:



7. Durch Wasseranlagerung an Acetylenkohlenwasserstoffe:

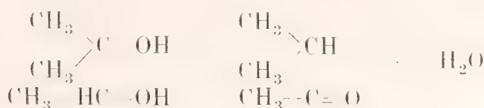


$$C_6H_5.C \equiv CH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3$$

Phenylacetylen — Acetophenon

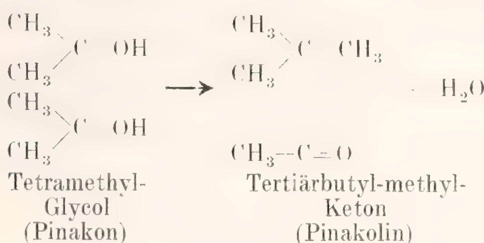
Die Wasseranlagerung wird durch Auflösen der Kohlenwasserstoffe in starker Schwefelsäure und späteres Verdünnen oder durch Zersetzung der Quecksilberchloridniederschläge der Kohlenwasserstoffe durch verdünnte Säuren bewerkstelligt.

8. Durch Wasserabspaltung und Umlagerung aus sekundären und tertiären Glycolen:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - OH \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH$$
$$CH_3 - HC - OH \quad CH_3 - C = O \quad + H_2O$$

Die Umwandlung der ditertiären Glycole ist mit einer Alkylwanderung verknüpft, welche als „Pinakolinumlagerung" bekannt ist:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - OH, \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CH_3, \quad CH_3 - C = O \quad + H_2O$$

Tetramethyl-Glycol (Pinakon) — Tertiärbutyl-methyl-Keton (Pinakolin)

Die Umwandlung geschieht durch Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

9. Durch Spaltung von β-Ketonsäureester vermittels verdünnter Säuren oder Alkalien:



$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O$$

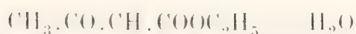
Acetessigester



$$= CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Da die β-Ketonsäureester (Acetessigester, Benzoylessigester u. a.) leicht in der mittleren CH_2-Gruppe substituierbar sind, so ist dadurch eine Methode gegeben, zu mannigfach substituierten Ketonen zu gelangen:

$$\begin{matrix} R \\ | \end{matrix}$$

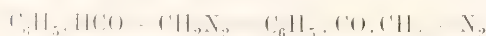


$$CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 + H_2O$$



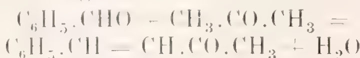
$$= CH_3.CO.CH_2.R + CO_2 + C_2H_5OH$$

10. Aus Aldehyden mit Diazomethan. Nach diesem Verfahren entstehen nur Methylketone (Pechmann):



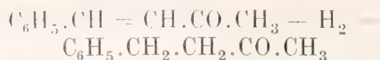
$$C_6H_5.HCO + CH_2N_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + N_2$$

11. Höhere Homologen werden aus den Ketonen durch Kondensation mit Aldehyden vermittels gasförmiger Salzsäure oder sehr verdünnter Alkalilaugen gewonnen. Es entstehen zunächst ungesättigte Ketone, die dann leicht durch geeignete Reduktionsverfahren in die entsprechenden gesättigten Ketone übergeführt werden können:



$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 =$$
$$C_6H_5.CH = CH.CO.CH_3 + H_2O$$

Benzalaceton



$$C_6H_5.CH = CH.CO.CH_3 + H_2 =$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

1-Phenyl-butanon (3)

12. Es sei darauf hingewiesen, daß Ketone auch aus ihren Oximen, Semicarbazonen, Phenylhydrazonen, Anilen leicht durch Behandeln mit verdünnten Säuren gewonnen werden können, und daß manche Ketone in den Produkten der trockenen Destillation von Holz, Zucker und anderen pflanzlichen Substanzen vorkommen.

III. Physikalische Eigenschaften.

Die Ketone haben in ihren physikalischen Eigenschaften größte Aehnlichkeit mit den Aldehyden (vgl. den Artikel „Aldehyde"). Die niederen Glieder der Fettreihe sind eigentümlich riechende flüchtige neutrale Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillieren und in Wasser löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser nimmt bei den höheren Gliedern ab. Die höchsten Homologen sind fest und kristallisierbar.

Die Siedepunkte der Ketone steigen in homologen Reihen um ca. 20° für eine CH_2-Gruppe. Doch sind die Differenzen bei weitem nicht so konstant wie in anderen Reihen (vgl. den Artikel „Alkohole").

	Sdp.°	Diff.°
$CH_3.CO.CH_3$	56,5	
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	78	21,5
$CH_3.CO.(CH_2)_2CH_3$	102	24
$CH_3.CO.(CH_2)_3CH_3$	127	25
$CH_3.CO.(CH_2)_4CH_3$	145	18
$CH_3.CO.(CH_2)_5CH_3$	171	26
$CH_3.CO.(CH_2)_6CH_3$	193	22
$CH_3.CO.(CH_2)_7CH_3$	211	18
$CH_3.CO.(CH_2)_8CH_3$	225	14
$CH_3.CO.(CH_2)_9CH_3$	247	22
$CH_3.CO.(CH_2)_{10}CH_3$	263	16

Bei isomeren Ketonen zeigen die mit normaler Kette den höchsten Siedepunkt. Bemerkenswert ist, daß die Methylketone annähernd gleiche Siedepunkte wie die ihnen entsprechenden Säurechloride und Säuremethylester haben, z. B.:

	Sdp.°
$CH_3.CO.CH_3$	56,5
$CH_3.CO.Cl$	55
$CH_3.CO.OCH_3$	57
$C_6H_5.CO.CH_3$	199,5
$C_6H_5.CO.Cl$	199
$C_6H_5.CO.OCH_3$	199

Bezüglich des Molekularvolumens und der Molekularrefraktion und der meisten übrigen physikalischen Eigenschaften verhalten sich die Ketone ganz gleich wie die Aldehyde, weshalb auf das gleiche Kapitel bei dem Artikel „Aldehyde" verwiesen sei.

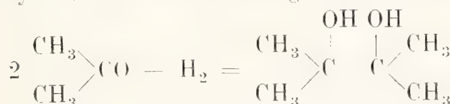
IV. Chemisches Verhalten.

Die Ketone sind auch in ihren chemischen Eigenschaften den Aldehyden sehr ähnlich, sind aber durchweg weniger reaktionsfähig als diese. Eine große Zahl von Reaktionen wird durch die ungesättigte Gruppe C = O bedingt. An der Doppelbindung tritt Addition ein, der häufig eine Wasserabspaltung folgt.

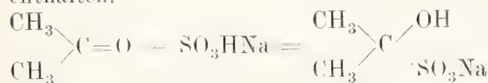
1. Bei der Reduktion gehen die Ketone in sekundäre Alkohole über.



Daneben entstehen häufig (je nach der Art des Reduktionsverfahrens) ditertiäre Glycole, welche Pinakone genannt werden:



2. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bilden die Ketone ebenso wie die Aldehyde kristallinische Additionsverbindungen, welche zur Abscheidung und Reinigung der Substanzen geeignet sind. Indessen vereinigen sich im allgemeinen nur solche Ketone mit den Bisulfiten, welche eine Methylgruppe enthalten.

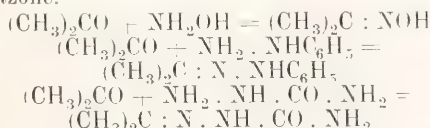


Durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung werden diese Additionsverbindungen leicht wieder zersetzt unter Rückbildung der Ketone.

3. Analog den Aldehyden verbinden sich die Ketone mit Blausäure zu Nitrilen von α-Oxysäuren, welche Cyanhydrine genannt werden.



4. Mit Hydroxylamin, Hydrazin (Phenylhydrazin) und Semicarbazid entstehen ganz analog wie bei den Aldehyden Oxime, Hydrazone (Phenylhydrazone), Semicarbazone.

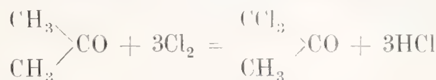


$$(CH_3)_2CO + NH_2OH = (CH_3)_2C : NOH$$
$$(CH_3)_2CO + NH_2 . NHC_6H_5 = (CH_3)_2C : N . NHC_6H_5$$
$$(CH_3)_2CO + NH_2 . NH . CO . NH_2 = (CH_3)_2C : N . NH . CO . NH_2$$

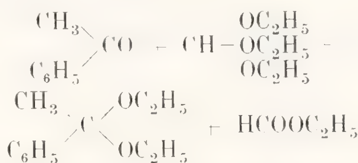
5. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid wird der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch zwei Chlor- bezw. Bromatome ersetzt:



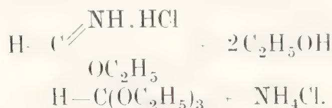
6. Chlor und Brom wirken substituierend auf die Kohlenwasserstoffreste der Ketone ein:



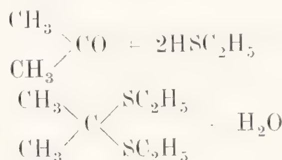
7. Wie die Aldehyde lassen sich auch die Ketone in Acetale $R_2C(OC_2H_5)_2$ überführen, nur verläuft die Reaktion schwieriger. Durch einfaches Erhitzen mit Alkohol gelingt die Umwandlung nicht, leicht jedoch durch Einwirkung von Orthoameisensäureester bei Anwesenheit eine Spur Halogenwasserstoffsäure, welche als Katalysator wirkt [Claisen Ber. 40,3903 (1897)].



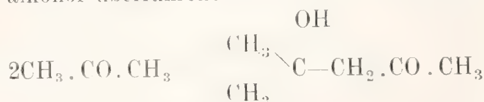
Statt des Ameisensäureesters kann man auch ein Gemisch von salzsaurem Formimidoester und Alkohol verwenden, welches Orthoameisensäureester entstehen läßt.



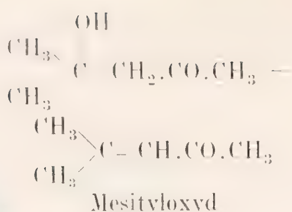
Den Acetalen ganz analoge Verbindungen, die Merkaptole, erhält man durch Einwirkung von Merkaptanen auf Ketone bei Gegenwart von Salzsäure:



8. Im Gegensatz zu den Aldehyden zeigen die Ketone keine Neigung zu Polymerisation; sie teilen mit ihnen aber die Fähigkeit zu Kondensationsreaktionen. Wie Acetaldehyd zum Aldol, so läßt sich auch Aceton durch Natronlauge bei tiefer Temperatur in einen Ketonalkohol, den Diacetonalkohol überführen:

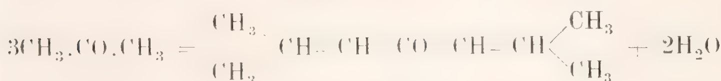


Die Ketonalkohole sind aber wenig beständig. Sie spalten meist leicht Wasser ab und gehen in ungesättigte Ketone über.

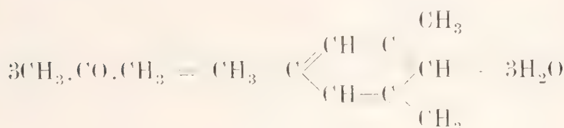


Mesityloxyd

Deshalb entstehen bei Anwendung der üblichen Kondensationsmittel wie HCl, $ZnCl_2$, H_2SO_4, NaOH meist gleich die α-β ungesättigten Ketone. Häufig geht die Kondensation noch weiter, indem noch ein drittes Molekül des Ketons in Reaktion tritt. Es entstehen dann zweifach ungesättigte Ketone oder auch Benzolkohlenwasserstoffe.

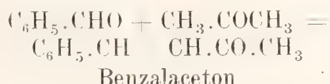


Phoron



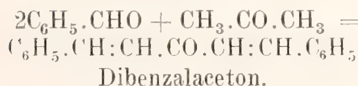
Mesitylen

Ganz analog wie zwischen den Ketonen für sich kann auch eine Kondensation zwischen Ketonen und Aldehyden stattfinden, die ebenfalls zu ungesättigten Ketonen führt. Als Kondensationsmittel dienen meist verdünnte Alkalilaugen.



$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCH_3 = C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$$

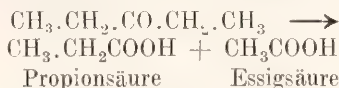
Benzalaceton



$$2C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$$

Dibenzalaceton.

9. Ganz wesentlich unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Gegen schwach oxydierende Agenzien sind sie verhältnismäßig beständig und sie vermögen deshalb alkalische Silberlösungen nicht zu reduzieren. Starke Oxydationsmittel dagegen bewirken eine Sprengung der Kohlenstoffkette und Bildung von Säuren von niederer Kohlenstoffzahl. Die Spaltung tritt stets zwischen der Carbonylgruppe und einem der benachbarten Kohlenstoffatome ein:

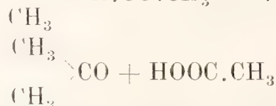


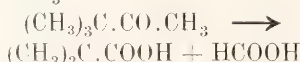
$$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_3.CH_2COOH + CH_3COOH$$

Propionsäure Essigsäure

Bei gemischten Ketonen kann die Oxydation in zwei Richtungen erfolgen, je nachdem der eine oder der andere Alkylrest mit der CO-Gruppe verbunden bleibt. Beide Reaktionen laufen in der Regel nebeneinander her und, welche vorwiegend ist, hängt von der Natur des Ketons, des Oxydationsmittels und von der Temperatur ab. Ist das eine Kohlenwasserstoffradikal sekundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydiert wird, während mit einem tertiären Radikal die CO-Gruppe fast immer verbunden bleibt:







$$(CH_3)_3C.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C.COOH + HCOOH$$

Bemerkenswert ist, daß mit alkalischer Permanganatlösung Ketone sich zuweilen auch zu Ketonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl (ohne Spaltung der Kette) oxydieren lassen. So entsteht aus Pinakolin die Trimethyl-brenztraubensäure:



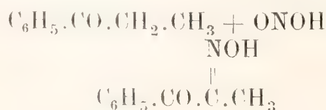
$$(CH_3)_3C.CO.CH_3 \rightarrow (CH_3)_3C.CO.COOH$$

aus Acetophenon die Benzoylameisensäure:



$$C_6H_5.CO.CH_3 \rightarrow C_6H_5.CO.COOH$$

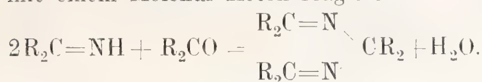
10. Salpetersäure wirkt auf Ketone oxydierend und meistens gleichzeitig nitrierend ein. Charakteristisch ist aber für Ketone ihr Verhalten gegen salpetrige Säure oder Salpetrigsäureester. Es entstehen sogenannte „Isonitrosoketone", welche nichts anderes sind als Monoxime von α-Diketonen:



Zur Darstellung dieser Substanzen läßt man Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure auf die Ketone wirken (Ber. 22, 526 [1889]).

11. Gegen Ammoniak zeigen die Ketone ein von den Aldehyden abweichendes Verhalten. Es resultieren Ketonimide $R_2C = NH$.

welche meistens unbeständig sind und noch mit einem Molekül Keton reagieren:

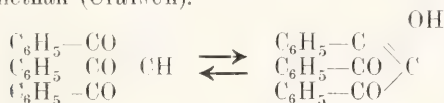


Aceton zeigt gegen Ammoniak noch ein besonderes Verhalten, indem Diacetonamin und Triacetonamin gebildet wird, s. unten.

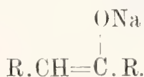
12. Eine besondere Gruppe von Reaktionen wird durch die in den Ketonen enthaltene tautomere Gruppe — $CH_2 . CO$ — veranlaßt, indem die Ketone manchmal auch in einer Enolform (als ungesättigte Olafinalkohole) reagieren:



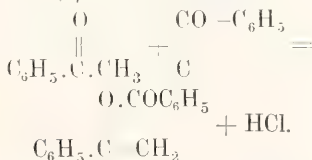
Bei einigen höheren Ketonen sind beide Formen isoliert worden, so beim Tribenzoylmethan (Claisen).



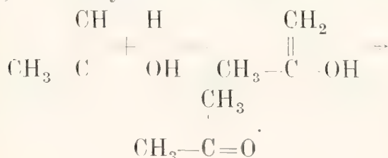
Viele Ketone vermögen Natriumsalze zu bilden, auch Natrium unter Wasserstoffentwickelung aufzulösen. Diese Natriumverbindungen leiten sich mit großer Wahrscheinlichkeit von der Enolform ab:



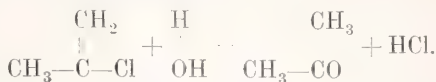
(Das Acetonnatrium ist demnach weiter nichts als Natrium-Allylalkoholat $CH_3.C(ONa) = CH_2$.) Auch beim Kochen der Ketone mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid, entstehen Derivate der Enolform, nämlich Ester von α, β-Olafinalkoholen:



Auf den umgekehrten Vorgang (Enolform → Ketoform) ist die Wasseranlagerung an Acetylene zu erklären:



Ferner auch die Entstehung von Ketonen aus Halogenalkylenen:



Die Enolform ist gegenüber der Ketoform bedeutend reaktionsfähiger (Annalen 398, 49). Die Selbstkondensationen der Ketone werden wahrscheinlich durch die Enolform bedingt (Annalen 388, 176).

V. Spezielle Ketone.

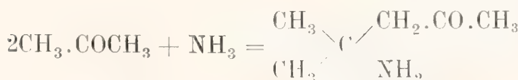
1. Ketone der Fettreihe. 1 a) Gesättigte Ketone. Aceton (Dimethylketon, Ketopropan, Propanon) ist der einfachste Keton und schon früh bekannt gewesen. Es bildet sich häufig bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, besonders reichlich bei der Destillation von Holz und ist deshalb immer in beträchtlicher Menge im rohen Holzgeist vorhanden. Es findet sich auch in beträchtlicher Menge im Harn der Diabetiker (Acetonurie), während im normalen Harn mit Spuren daran enthalten sind.

Die Darstellung des Acetons gelingt nach den meisten oben angeführten Bildungsweisen der Ketone. Im großen gewinnt man es aus Holzgeist oder durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk. Die Reinigung geschieht am besten über die Natriumbisulfitverbindung.

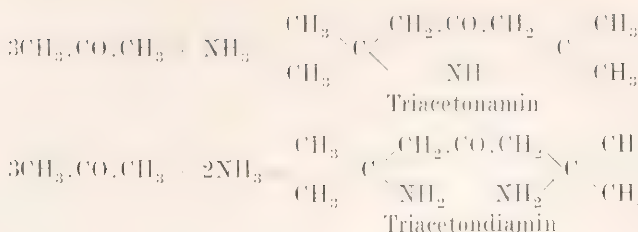
Das Aceton ist eine farblose bewegliche eigentümlich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, Sdp. 56,5°, Fp. —94°, d^{20} 0,7920. Mit Wasser, Alkohol, Aether ist das Keton mischbar. Aus den wässerigen Lösungen läßt es sich durch Pottasche wieder abscheiden. Der Prozentgehalt von Acetonwassergemischen läßt sich durch das spezifische Gewicht bestimmen. Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische und auch anorganische Stoffe.

Die Reaktionen des Acetons sind größtenteils schon unter **III** beim allgemeinen chemischen Verhalten der Ketone erläutert. An besonderen Reaktionen sind zu nennen:

1. Einwirkung von Ammoniak. Es entstehen durch Wasserabspaltung und gleichzeitige Kondensation mehrerer Moleküle mehrere basische Substanzen: Diacetonamin, Triacetonamin, Triacetondiamin u. a.

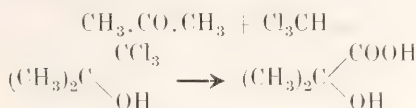


Diacetonamin



Die entstandenen Verbindungen sind als Ammoniakderivate des Mesityloxyds und Phorons aufzufassen.

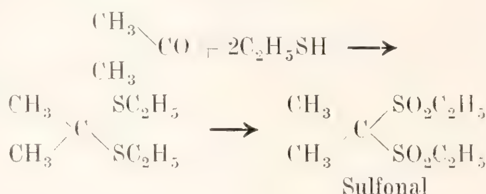
2. Chloroform wirkt bei Gegenwart von gepulvertem Aetzkali auf Aceton unter Bildung von sogenanntem Acetonchloroform ein, welches durch Erhitzen mit Wasser α-oxyisobuttersäure liefert:



3. Chlor, Brom und Jod wirken in alkalischer Lösung auf Aceton ein unter Bildung von Chloroform, Bromoform und Jodoform.

Nachweis von Aceton: Die Bildung von Jodoform kann zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Acetons dienen, nur muß man beachten, daß manche andere Verbindungen, vor allem der Aethylalkohol, unter gleichen Bedingungen ebenfalls Jodoform liefern. Wendet man Ammoniak statt Natronlauge an, so kann man die Acetonprobe auch bei Gegenwart von Alkohol vornehmen, wenn er nicht in allzu großen Mengen vorhanden ist. — Ein anderer Nachweis beruht auf der Bildung von Indigo aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton bei Gegenwart von Natronlauge. — Ferner kann die Entstehung von Dibenzalaceton aus Benzaldehyd, Aceton und verdünnter Natronlauge zum Nachweis dienen. Ueber andere Methoden s. Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 147; Ber. 18c, 195; Ber. 32, 986; A. 223, 143.

Das Aceton findet Verwendung als Lösungs-, Extraktions- und Kristallisationsmittel, ferner zur Herstellung von Chloroform, Jodoform und Sulfonal. Letzteres entsteht durch Kondensation von Aceton und Aethylmerkaptan und nachfolgende Oxydation durch Permanganat und ist ein wirksames Schlafmittel.



Chloraceton $ClCH_2.CO.CH_3$, Sdp. 11° bis 118°, d^{13} 1,150.
Dichloraceton $Cl_2CH.CO.CH_3$, Sdp. 120° bis 121°, d_{15} 1,234.
Trichloraceton $Cl_3C.CO.CH_3$, Sdp 170° bis 172°, bildet mit Wasser ein Hydrat $Cl_3C.CO.CH_3 + 2H_2O$, welches bei 44° schmilzt.
Hexachloraceton $Cl_3C.CO.CCl_3$, Fp. —2°, Sdp. 202° bis 204°, $d^{12} = 1{,}744$, bildet ebenfalls ein Hydrat
Bromaceton $BrCH_2.CO.CH_3$, Sdp. $_8$ 31°, d = 1,99.
Jodaceton $JCH_2.CO.CH_3$, Sdp. $_{11}$ 58°, sehr stechend riechendes Oel, $d^{15} = 2{,}17$.
Nitroaceton $NO_2.CH_2.CO.CH_3$.

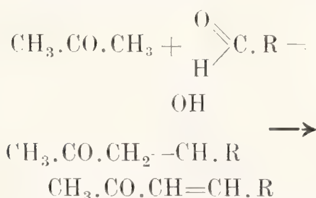
Methyl-äthyl-Keton $CH_3.CO.C_2H_5$, Sdp. 78°, d^{20} 0,084 findet sich im Holzgeist.
Methyl-propyl-Keton $CH_3.CO.C_3H_7$, Sdp. 102° d^{20} 0,808.
Methyl-isopropyl-Keton $CH_3.CO.C_3H_7$, Sdp. 95° d^{20} 0,805.
Methyl-n-butyl-Keton $CH_3.CO.C_4H_9$, Sdp. 127° bis 128° d^0 0,830.
Methyl-tertiärbutyl-Keton $CH_3.CO.C(CH_3)_3$, wird auch Pinakolin genannt, da es aus Pinakon durch Umlagerung und Wasserentziehung entsteht (s. oben). Durch Oxydation mit Permanganat geht es in Trimethylessigsäure über.
Methyl-n-amyl-Keton $CH_3.CO.C_5H_{11}$, Sdp. 144 bis 145°, d^{17} 0,817.
Methyl-hexyl-Keton $CO_3.CO.C_6H_{13}$, Sdp. 171°, d^0 0,835.
Methyl-heptyl-Keton $CH_3.CO.C_7H_{15}$, Fp. —15°, Sdp. 193°.
Methyl-oktyl-Keton $CH_3.CO.C_8H_{17}$, Fp. + 3,5°, Sdp. 211°.
Methyl-nonyl-Keton $CH_3.CO.C_9H_{19}$, Fp. 15°, Sdp. 225°.
Methyl-decyl-Keton $CH_3.CO.C_{10}H_{21}$, Fp. 21°, Sdp. 247°.
Methyl-undecyl-Keton $CH_3.CO.C_{11}H_{23}$, Fp. 28°, Sdp. 263°.

Methyl-dodecyl-Keton $CH_3.CO.C_{12}H_{25}$, Fp. 34°, Sdp. 207°.
Methyl-tridecyl-Keton $CH_3.CO.C_{13}H_{27}$, Fp. 39°, Sdp.[100] 224°.
Methyl-tetradecyl-Keton $CH_3.CO.C_{14}H_{29}$, Fp. 43°, Sdp.[100] 231°.
Methyl-pentadecyl-Keton $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$, Fp. 48, Sdp.[100] 242°.
Methyl-hexadecyl-Keton $CH_3.CO.C_{16}H_{33}$, Fp. 52°, Sdp.[100] 252°.
Methyl-heptadecyl-Keton $CH_3.CO.C_{17}H_{35}$, Fp. 55°, Sdp.[100] 265°.

Diaethyl-Keton, Propion $(C_2H_5)_2CO$, Sdp. 56°, d^0 0,812.
Dipropyl-Keton, n-Butyron $(C_3H_7)_2CO$, Sdp. 103°, d^0 0,833.
Di-isopropyl-Keton, Isobutyron $(C_3H_7)_2CO$, Sdp. 124°, d^{17} 0,825.
Di-n-butyl-Keton, Valeron $(C_4H_9)_2CO$, Sdp. 144°, d^{20} 0,820.
Di-iso-butyl-Keton, Isovaleron $(C_4H_9)_2CO$, Sdp. 181° bis 182°, d^0 0,833.
Di-n-amyl-Keton, Capron $(C_5H_{11})_2CO$, Fp. + 15°, Sdp. 227°.
Di-n-hexyl-Keton, Oenanthon $(C_6H_{13})_2CO$, Fp. 30°, Sdp. 263°.
Di-n-heptyl-Keton, Caprylon $(C_7H_{15})_2CO$, Fp. 40°.
Di-n-nonyl-Keton, Caprinon $(C_9H_{19})_2CO$, Fp. 58°.
Di-n-undecyl-Keton, Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$, Fp. 69°.
Di-n-tridecyl-Keton, Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$, Fp. 76°.
Di-n-pentadecyl-Keton, Palmiton $(C_{15}H_{31})_2CO$, Fp. 83°.
Di-n-heptadecyl-Keton, Stearon $(C_{17}H_{35})_2CO$, Fp. 88°.

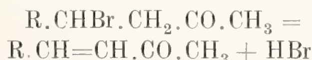
Die Trivialnamen der vorstehenden Ketone rühren von ihrer Darstellung aus den Kalksalzen der entsprechenden Säuren (Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure usw.) her.

1b) Ungesättigte Ketone. Die ungesättigten Ketone entstehen, wie schon oben gesagt, hauptsächlich durch Selbstkondensation von Ketonen, ferner durch Kondensation von Aldehyden mit Ketonen, indem die intermediär gebildeten Ketonalkohole Wasser abspalten:



$$CH_3.CO.CH_3 + \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!>C.R \rightarrow CH_3.CO.CH_2-\overset{OH}{CH}.R \longrightarrow CH_3.CO.CH{=}CH.R$$

Weiterhin durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus β-Halogenketonen:



$$R.CHBr.CH_2.CO.CH_3 = R.CH{=}CH.CO.CH_3 + HBr$$

Schließlich auch durch Spaltung von Ketonsäureestern, die mit ungesättigten Radikalen substituiert sind.

Bei den Reaktionen der ungesättigten Ketone tritt eine Besonderheit insofern ein, als Additionsreaktionen nicht nur an der CO-Gruppe, sondern auch an der Kohlenstoffdoppelbindung C = C eintreten können und dadurch häufig komplizierte Verbindungen entstehen:

Aethylidenaceton $CH_3.CH = CH.CO.CH_3$, Sdp. 122°.

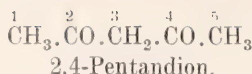
Mesityloxyd $CH_3.(CH_3)C = CH.CO.CH_3$, Sdp. 130°, d^{23} 0,848 entsteht leicht aus Aceton durch Selbstkondensation. Es ist ein nach Pfeffermünze riechendes Oel, welches in Wasser nicht löslich ist.

Allylaceton $CH_3.CH{:}CH.CH_2.CO.CH_3$, Sdp. 128° bis 130°, d^{27} 0,834 entsteht durch Spaltung des Allylacetessigesters.

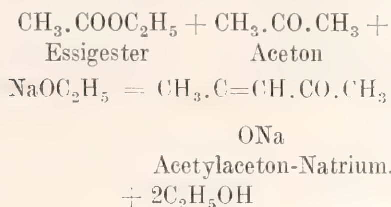
Phoron $(CH_3)_2C = CH.CO.CH = C(CH_3)_2$, lange gelblichgrüne Kristalle, Fp. + 28°, Sdp. 190° bis 191° mit geraniumähnlichem Geruch. Löst sich in konzentrischer Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe (Halochromie).

Pseudoionon $(CH_3)_2C : CH.CH_2.CH_2.C(CH_3) : CH.CH : CH.CO.CH_3$ gehört schon zu den olefinischen Terpenen (s. doch) und entsteht durch Kondensation von Citral mit Aceton (s. unten). Durch Einwirkung von Schwefelsäure geht es in den Riechstoff Ionon über, welcher dem Geruchsstoff der Veilchen (Iron) sehr verwandt ist.

1c) Polyketone. Ketone, welche zwei oder mehrere CO-Gruppen enthalten, werden nach der Stellung der CO-Gruppen zueinander bezeichnet. Diketone mit benachbarten Carbonylgruppen (R.CO.CO.R) heißen 1,2 Diketone oder α-Diketone. Sind die CO-Gruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt, gelangt man zu 1,3 Diketonen oder β-Diketonen (R.CO.CH$_2$.CO.R) und ähnlich zu 1,4 Diketonen, γ-Diketonen (R.CO.CH$_2$.CH$_2$.CO.R) usw. Nach der Genfer Nomenklatur setzt man vor die für die Ketone charakteristische Endung „on" die Silbe di- bezw. tri- und bezeichnet die Stellung der Carbonylgruppen durch Zahlen:

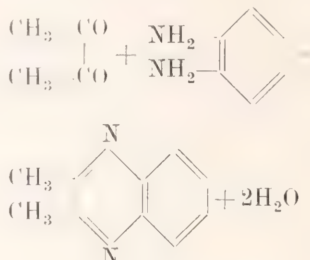


1,2-Diketone werden, wie schon oben (S. 748) erwähnt, am besten aus den Isonitrosoketonen (Oximidoketonen) gewonnen. 1,3-Diketone entstehen leicht durch Einwirkung von Fettsäureester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumäthylat, metallischem Natrium oder Natriumamid, wobei das Diketon in Form des Natriumsalzes erhalten wird (Claisen).

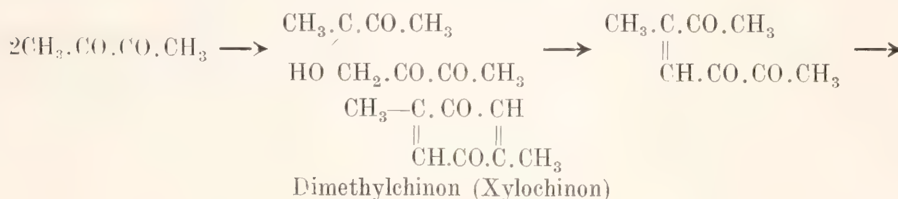


1,4-Diketone erhält man durch Spaltung von 1,4-Ketonsäureestern, welche aus β-Ketonsäureestern leicht erhältlich sind.

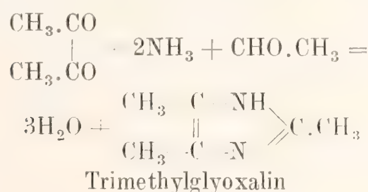
Diacetyl, Diketobutan, Dimethylglyoxal, Butandion $CH_3.CO.CO.CH_3$ ist eine gelbe flüchtige Flüssigkeit von stehendem chinonartigem Geruch, ähnlich wie Glyoxal (vgl. den Artikel „Aldehyde"). Sdp. 88°, d^{20} 0,973. In Wasser ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Mit Ortho-phenylen-diamin bildet es ein Chinoxalin:



Durch Einwirkung von Alkalien auf Diacetyl erfolgt eine Selbstkondensation, indem zuerst ein Aldol des Diacetyls (oder ein ungesättigtes Triketon) entsteht, welches dann unter Wasserverlust in ein Chinon übergeht:

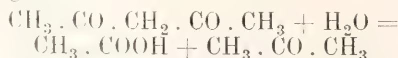


Ammoniak läßt aus Diacetyl glatt ein substituiertes Glyoxalin entstehen, ein Vorgang, den man sich durch intermediäre Bildung von Acetaldehyd erklären kann:

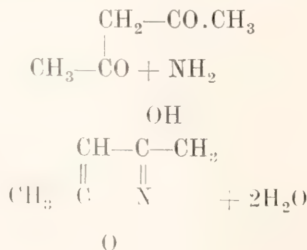


Das Dioxim des Diacetyls $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ ist das in der analytischen Chemie bekannte Nickelreagens, Dimethylglyoxim genannt. Es bildet auch mit Kobalt, Platin, Eisen, Kupfer charakteristische Komplexverbindungen.

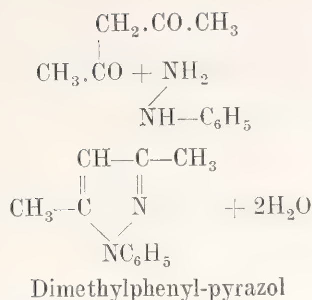
Acetylaceton, 2,4-Pentandion $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ farblose Flüssigkeit, Sdp. 137°, d^{15^0} 0,979. Die Verbindung hat Säurecharakter und ist befähigt eine große Zahl von schön kristallisierenden Salzen (Acetylacetonaten) zu bilden. Besonders charakteristisch durch seine Schwerlöslichkeit ist das Kupfersalz, welches deshalb zur Reinigung und Isolierung des Acetylacetons dient. Die Salze des Diketons leiten sich von einer Enolform ab z. B. $CH_3.CO.CH{=}C(ONa).CH_3$, das freie Keton enthält aber höchstwahrscheinlich fast nur Ketonform $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. Das Acetylaceton zeigt große Analogien mit den Reaktionen des Acetessigesters. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung färbt intensiv rot. Verdünnte Säuren und Alkalien spalten beim Erhitzen in Aceton und Essigsäure.



Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylaceton entsteht ein Isoxazol.

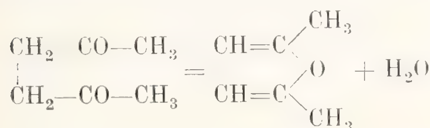


Aehnlich erhält man aus Phenylhydrazin und Acetylaceton ein Pyrazol:

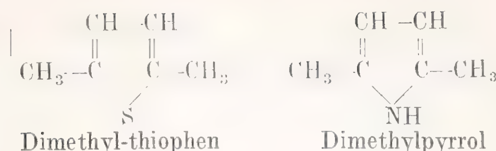


Dimethylphenyl-pyrazol

Acetonylaceton, 2,5-Hexandion $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$, Fp. — 9°, Sdp. 194°, d^{20} 0,973 ist eine farblose, angenehm riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche sich leicht aus Diacetylbernsteinsäureester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung herstellen läßt. Das Acetonylaceton läßt sich durch eine Reihe von Reaktionen leicht in heterozyklische Substanzen überführen. Beim Destillieren über Chlorzink oder Phosphorpentoxyd wird Wasser abgespalten und es entsteht Dimethylfuran.



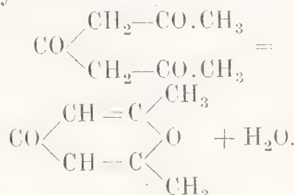
Analog erhält man mit Schwefelphosphor Dimethyl-thiophen und mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol:



Dimethyl-thiophen Dimethylpyrrol

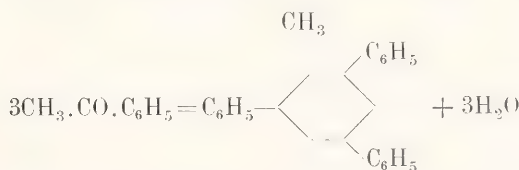
Triketopentan, 2,3,4-Pentantrion $CH_3 . CO . CO . CO . CH_3$ entsteht aus Acetylaceton mittels salpetriger Säure oder Nitrosodimethylanilin (Ber. 40, 2714) und ist ein orangegelbes Oel, Sdp. [30] 65° bis 70°, das mit Wasser ein farbloses kristallinisches Hydrat $C_5H_6O_3 + H_2O$ bildet.

Diacetylaceton, 2,4,6-Heptantrion $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ farblose Kristalle, Fp. 49°, zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Dimethylpyron und Wasser:

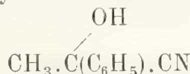


2. Aromatische Ketone. 2a) Gesättigte Ketone. Acetophenon, Phenylmethyl-Keton, Acetylbenzol, Hypnon $C_6H_5 . CO . CH_3$, Fp. 20,5°, Sdp. 202°, d^{15} 1,032 besitzt hypnotische Eigenschaften. Analog wie Aceton erleidet es beim starken Erhitzen oder Einleiten von Salzsäure eine Selbstkondensation zu Dypnon oder Triphenylbenzol:

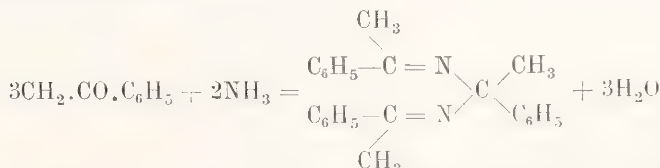




Mit Blausäure vereinigt sich Acetophenon zum α-Phenylmilchsäurenitril:



Ammoniak und Acetophenon reagieren miteinander wie die Fettketone (mit Ausnahme des Acetons):



Mit Anilin tritt das Acetophenon beim Erhitzen mit ein wenig Zinkchloridanilin $ZnCl_2(NH_2C_6H_5)_2$ zum Acetophenonanil zusammen (Ber. 43, 2476 [1910]).



p-Chloracetophenon $Cl.C_6H_4.CO.CH_3$, Fp. 20°. Spd. 230°.
p-Bromacetophenon $Br.C_6H_4.CO.CH_3$, Fp. 51°.
p-Jodacetophenon $J.C_6H_4.CO.CH_3$, Fp. 83°.
Acetophenonchlorid, Phenacylchlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, Fp. 59°, Sdp. 245°.
Acetophenonbromid, Phenacylbromid $C_6H_5.CO.CH_2.Br$, Fp. 50°.
o-Nitroacetophenon $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$, $Sdp.^{16}$ 159°.
m-Nitroacetophenon Fp. 81°.
p-Nitroacetophenon Fp. 80°.
Isonitroso-acetophenon $C_6H_5.CO.CH(:NOH)$ Fp. 126° bis 127°.
p-Oxyacetophenon $HO.C_6H_4.CO.CH_3$, Fp. 107°.
Resacetophenon, 2,4-Dioxyacetophenon $(HO)_2C_6H_3.CO.CH_3$, Fp. 142°.
Gallacetophenon 2,3,4-Trioxyacetophenon $(HO)_3C_6H_2.CO.CH_3$, Fp. 168°.
ω-Oxyacetophenon, Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol $C_6H_5.CO.CH_2OH$, Fp. 83°.

Propiophenon, Phenyl-äthyl-Keton $C_6H_5.CO.C_2H_5$, Fp. 18,5°, Sdp. 210°.
Butyrophenon, Phenyl-propyl-Keton $C_6H_5.CO.C_3H_7$, Sdp. 222°.
Valerophenon, Phenyl-butyl-Keton $C_6H_5.CO.C_4H_9$, Sdp. 237°.
Phenylaceton, Penzyl-methyl-Keton $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, Fp. 27°, Sdp. 215°.
Benzylaceton $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Sdp. 235°.
p-Tolyl-methyl-Keton $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$, Sdp. 224°.
Mesityl-methyl-Keton, Acetylmesitylen 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_3$, Sdp. 235°.

Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ bildet große rhombische Kristalle, Fp. 48°, Sdp. 306°. Es existiert noch eine zweite Modifikation, die durch Destillieren oder hohes Erhitzen des gewöhnlichen Benzophenons und vorsichtiges Erkaltenlassen entsteht, Fp. 26° bis 26,5°. Sie geht sehr leicht, besonders rasch beim Impfen, in das Benzophenon vom Fp. 48° über. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt das Keton in Benzoesäure und Benzol.

o-Nitrobenzophenon $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_5$, Fp. 195°.
p-Nitrobenzophenon Fp. 138°.
p-Oxybenzophenon, $HO.C_6H_4.CO.C_6H_5$, Fp. 134°.
p-Methoxybenzophenon $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$, Fp. 61, Sdp. 355°.
2,2-Dioxybenzophenon $HO.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$, hellgelbe Prismen, Fp. 59°—60°, Sdp. 330 bis 340°.
4,4-Dioxybenzophenon Fp. 210°.
4,4-Dimethoxybenzophenon $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$, Fp. 148°.
2,3,4-Trioxybenzophenon, Alizaringelb A $(HO)_3C_6H_2.CO.C_6H_5$, Fp. 140°, wird aus Pyrogallol und Benzoesäure gewonnen und dient als Farbstoff.
2,4,6-Trioxybenzophenon. Derivate (Methylester) dieses Ketons sind eine Reihe von Substanzen, die in der Coto-Rinde vorkommen und „Cotoine" genannt werden.
o-Tolyl-phenylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$, Sdp. 315°.
m-Tolyl-phenylketon, Sdp. 314°.
p-Tolyl-phenylketon ist wie das Benzophenon in zwei Modifikationen bekannt. Die stabile Form schmilzt bei 59°, die labile bei 55°.
Benzoyl-mesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2$, Fp. 36°, Sdp. 317°, bildet kein Phenylhydrazon, Oxim oder Anil (sogenannte „sterische Hinderung").

Desoxybenzoin, Benzyl-phenylketon $C_6H_5.CO.CH_3.C_6H_5$, Fp. 60°, Sdp. 314°.
Benzoin $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ ist ein Ketonalkohol und entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit Cyankalium. Schwach gelbliche Nadeln, Fp. 134°.
Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$, Fp. 181°, zeigt in seinen Reaktionen ebenfalls die Erscheinung der sterischen Hinderung.
Dibenzylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$, Fp. 40°, Sdp. 330°.
Benzylacetophenon $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, Fp. 73°.
Diphenyl-propiophenon $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.C_6H_5$, Fp. 96°.
Dibenzyl-acetophenon $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.C_6H_5$, Fp. 78°.
Dibenzylaceton $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2CO$, $Sdp.^{130}$ 280 bis 285°.
4-Phenyl-benzophenon $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_5$, Fp. 106°.
4,4-Diphenyl-benzophenon $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4.C_6H_5$, Fp. 229°.
α-Naphtyl-phenylketon $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$, Fp. 75,5°.

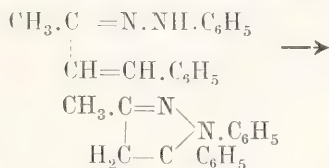
β-Naphtyl-phenylketon Fp. 82°.

Fluorenon, Diphenylenketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, gelbe Kristalle, Fp. 84°.

Retenketon, 1-Methyl-4-Isopropyl-Diphenylenketon $\begin{matrix} C_3H_7 \cdot C_6H_4 - CH_3 \\ \vdots \quad\quad \cdot CO \\ C_6H_4 \end{matrix}$, gelbe Kristalle, Fp. 90°.

Chrysoketon, Naphtofluorenon $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$. Fp. 130°.

2b) Ungesättigte Ketone. Benzalaceton, Benzylidenaceton, Styrylmethyl-Keton, 4-Phenylbutenon (2). $C_6H_5 . CH = CH . CO . CH_3$, entsteht leicht durch Kondensation von Benzaldehyd und Aceton mittels verdünnter Natronlauge und bildet schwach hellgelbe Kristalle, Fp. 41°, Sdp. 262°. Das Phenylhydrazon lagert sich beim Erhitzen in ein Pyrazolinderivat um:



Mit Säuren liefert das Keton orangefarbene Additionsprodukte (Halochromie).

Phenylpropenylketon $C_6H_5 . CO . CH : CH . CH_3$, Sdp.[20] 135°.

Benzalpinakolin $C_6H_5 . CH : CH . CO . C(CH_3)_3$, Fp. 41°, Sdp.[25] 154°.

Cinnamylidenaceton $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_3$, Fp. 68°.

Benzalacetophenon, Chalkon $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5$, hellgelbe Kristalle, Fp. 58°, Sdp. 346°.

Dypnon $C_6H_5 . C(CH_3) : CH . CO . C_6H_5$, gelbes Oel, Sdp[22] 225°, entsteht leicht durch Selbstkondensation von Acetophenon vermittels gasförmiger Salzsäure.

Benzaldesoxybenzoin $C_6H_5 . CH : C(C_6H_5) . CO . C_6H_5$, Fp. 101°.

Styryl-benzyl-keton $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH_2 . C_6H_5$, Fp. 71°.

Dibenzalaceton $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$ bildet gelbe Nadeln, Fp. 112° und ist durch die bei ihm stark auftretende Halochromieerscheinung ausgezeichnet. Mit Salpetersäure bildet das Keton z. B. ein orangerotes Additionsprodukt: $(C_6H_5 . CH : CH)_2CO . HNO_3$ (Ber. 45, 2904 [1912]).

Cinnamylidenacetophenon $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . C_6H_5$, Fp. 103°.

2c) Polyketone.

Acetybenzoyl $C_6H_5 . CO . CO . CH_3$, gelbes stechend riechendes Oel, Sdp. 214°.

Benzoylaceton, Acetylacetophenon $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, Fp. 60°, Sdp. 261°.

Acetophenonaceton, Phenacylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, gelbes Oel, geht als 1,4-Diketon leicht in Furfuran, Thiophen und Pyrrolderivate über, s. Acetonylaceton.

Phenyl-methyl-triketon $C_6H_5.CO.CO.CO.CH_3$, Sdp.[24] 138°, rotgelbes Oel, bildet mit Wasser ein farbloses Hydrat, Fp. 54° bis 58°. Reduziert Fehlingsche Lösung.

Benzil, Diphenylglyoxal $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ entsteht leicht aus Benzoin $C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5$ durch Oxydation mit Salpetersäure.

Dibenzoylmethan $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$, Fp. 81°.

Diphenyltriketon $C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5$, gelbe Kristalle, Fp. 67°, mit Wasser entsteht ein farbloses Hydrat, F. 89°.

Dibenzoylacetylmethan $(C_6H_5 . CO)_2CH . CO . CH_3$, Fp. 107° bis 110°. Die Enolform dieses Ketons $(C_6H_5 . CO)_2C : C(OH) . CH_3$ ist isoliert worden, Fp. 85° bis 90°. Aus der Ketonform entsteht die Enolform durch Auflösen in Natriumäthylat und Ausfüllen mit kalter Essigsäure. Umgekehrt geht die Enolform durch einfaches Umkristallisieren aus heißem Alkohol in die Ketoform über. Die Enolform gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung und addiert Brom; beides tut die Ketoform nicht.

Tribenzoylmethan $(C_6H_5 . CO)_3CH$ existiert ganz analog wie das Dibenzoylacetylmethan in zwei wechselseitig ineinander überführbaren Formen, einer Ketoform, Fp. 223° bis 226° und einer Enolform $(C_6H_5 . CO)_2C = C(OH)C_6H_5$, Fp. 210° bis 220°. Letztere addiert Brom und gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrote Färbung und geht beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen, in den Ketokörper über.

Dibenzoyläthan, Diphenacyl $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$, Fp. 145°.

Dibenzoyläthylen $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5$, cis-Form Fp. 134°, trans-Form Fp. 111°.

Diphenyltetraketon $C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5$, rote Kristalle, Fp. 87°, bildet ein gelbes Hydrat.

Dibenzoylpropan $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, Fp. 67°.

3. Hydroaromatische Ketone.

Cyklohexanon, Pimelinketon $CH_2\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CO$, pfeffermünzartig riechendes Oel, Sdp. 155°, d^{22} 0,947.

3-Methylcyklohexanon $CH_2\langle{HC(CH_3)-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CO$ ist durch Spaltung von Pulegon erhalten worden, Sdp. 163°.

1,3-Cyklohexandion, Dihydroresorcin $CH_2\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CO$, Fp. 104° bis 106°.

1,4-Cyklohexandion, Diketo-hexamethylen $CO\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\rangle CO$, Fp. 78°, entsteht aus Succinylobernsteinsäureester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung.

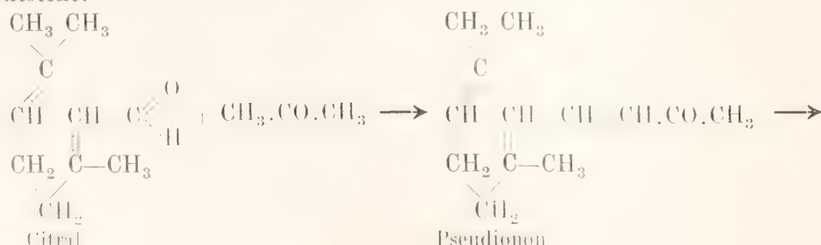
Triketohexamethylen $CH_2\langle{CO-CH_2 \atop CO-CH_2}\rangle CO$ ist noch nicht isoliert worden. Es tritt sofort Umlagerung zu Phloroglucin ein (vgl. den Artikel „Phenole"). Doch sind Derivate des Triketohexamethylens aus Phloroglucin erhalten worden.

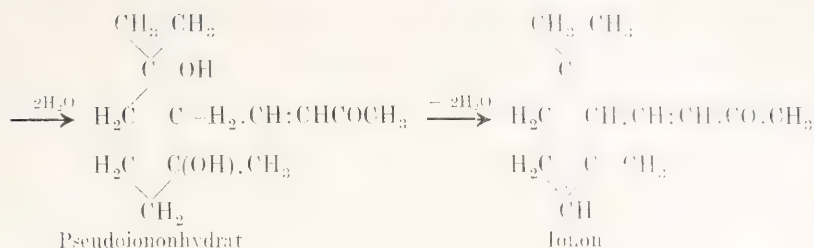
Hexaketohexamethylen, Trichinoyl $CO\langle{CO-CO \atop CO-CO}\rangle CO + 8H_2O$, Fp. 95° unter Zersetzung.

Trimethylcyklohexenon, Isoacetophoron, Isophoron $CH_2\langle{C(CH_3)=CH \atop C(CH_3)-CH_2}\rangle CO$, $Sdp._{10}$ 89° entsteht durch Selbstkondensation von Aceton bei Gegenwart von Kalk oder Natriumäthylat.

Iron $CH_2\langle{CH=CH \atop CH_3\ CH-CH\ CH=CH-CO-CH_3}\rangle C\langle{CH_3 \atop CH_3}$ ist aus dem ätherischen Oel der Veilchenwurzel isoliert worden, Sdp. 144°, d^{20} 0,939, $[\alpha]_D + 44°$ besitzt in starker Verdünnung intensiven Veilchengeruch.

Ionon $CH\langle{CH_2-CH_2 \atop C(CH_3)\ CH\ CH=CH.CO.CH_3}\rangle C\langle{CH_3 \atop CH_3}$. $Sdp._{12}$ 127°, d^{20} 0,930, kommt im Geruch dem Iron sehr nahe und wird deshalb technisch zur Gewinnung des Veilchenparfüms hergestellt. Man geht zu diesem Zweck vom Citral, einem Aldehyd, der sich in vielen ätherischen Oelen findet, aus und kondensiert dasselbe mit Aceton mittels Barytwasser. Das entstandene Produkt (Pseudoionon) wird mit Schwefelsäure oder wässerigen Salzlösungen behandelt, wodurch unter Wasseranlagerung und darauf folgender Abspaltung ein Ringschluß erzielt wird und Ionon entsteht:





Pseudoiononhydrat — Ionon

Ketone, welche sich von Hexahydrocymol $CH_3 . C_6H_{10} . C_3H_7$ ableiten, gehören zu den Terpenen und werden dort abgehandelt (vgl. den Artikel „Terpene"). Ferner existieren noch zahlreiche zyklische Ketone (Indone, Anthrone, Phenanthrone usw.), die jeweils bei den betreffenden zyklischen Grundsubstanzen besprochen sind (vgl. die Artikel „Indene, Anthracen, Phenanthren usw.).

Literatur. *F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Hamburg und Leipzig 1893 bis 1906.*

G. Reddelien.

Ketten- und Ringsysteme.

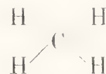
1. Gründe für die Aufstellung von Kettenformeln. Offene Kohlenstoffketten mit nur einfachen Bindungen. 2. Offene Kohlenstoffketten mit Doppelbindungen. 3. Offene Kohlenstoffketten mit dreifacher Bindung. 4. Gründe für die Aufstellung von Ringformeln. Ringe mit nur einfachen Bindungen. 5. Ringe mit einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. 6. Seitenketten. 7. Ketten und Ringe aus ungleichen Atomen. 8. Ringverkettungen.

1. Gründe für die Aufstellung von Kettenformeln. Offene Kohlenstoffketten mit nur einfachen Bindungen. Auf dem Gebiete der organischen Chemie begegnet man sehr häufig der Erscheinung, daß Verbindungen von gleicher prozentischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht verschiedene Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Stoffe isomer, weil ihre Moleküle aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehen. Isomer sind beispielsweise das isocyansaure Ammonium und der Harnstoff CON_2H_4, der Aethylalkohol und der Dimethyläther C_2H_6O.

Um die chemische Verschiedenheit solcher Isomeren bildlich zum Ausdruck zu bringen, wurde die Annahme gemacht, daß die einzelnen Atome in den beiden gleichgroßen Molekülen verschieden gebunden und demnach verschieden gruppiert seien. Die Lehre, die von einem solchen Bau der Moleküle handelt, ist die Strukturtheorie. Sie stellt sich die Aufgabe, die Konstitution der chemischen Verbindungen zu erforschen, und anstatt der ursprünglichen rein empirischen Formeln „rationelle" Formeln zu setzen, aus denen die gegenseitigen Beziehungen der Atome leicht zu erkennen sind.

Das Fundament der Strukturtheorie ist die Valenzlehre, nach der das Kohlenstoffatom vierwertig, das Wasserstoffatom einwertig, das Sauerstoffatom zweiwertig und das Stickstoffatom drei- oder fünfwertig auftritt.

Die einfachste organische Verbindung mit den beiden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff ist das Methan CH_4. Sie hat das Symbol



erhalten, das anzeigen soll, wie die atombindende Kraft des Kohlenstoffatoms gleichmäßig auf die vier Wasserstoffatome verteilt ist und wie also je eine Valenz des Kohlenstoffatoms zur Bindung der vier Valenzen der vier Wasserstoffatome verwandt wird. Eine andere Formulierung ist nicht möglich, da die einwertigen Wasserstoffatome nicht als Bindeglieder nach zwei Richtungen auftreten können.

Die Valenzen des Kohlenstoffatoms sind nicht nur für den Fall gleichwertig, daß alle vier durch gleiche Atome abgesättigt werden, sondern auch dann, wenn eins oder mehrere dieser gleichen Atome durch andersartige Atome oder Radikale vertreten werden. Es gibt z. B. nur ein einziges Chlormethan und ganz allgemein nur ein einziges Monosubstitutionsprodukt des Methans

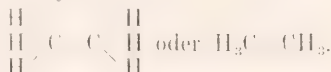


Dem Methan nahe verwandt ist das Aethan C_2H_6. Man hat ermittelt, daß die sechs Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffes zur Hälfte auf jedes Kohlenstoffatom verteilt sind und daß also drei Valenzen eines jeden Kohlenstoffatoms zur Bindung von drei Wasserstoffatomen dienen müssen.

Die übrig bleibenden vierten Valenzen sind zur Bindung der beiden Kohlenstoffatome verfügbar. Aus den beiden Formelteilen

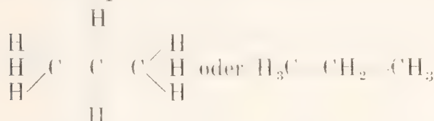


wird das Symbol



Das Aethan ist ein Methan, dessen eines Wasserstoffatom durch den einwertigen Methanrest, das Methyl, substituiert ist.

Wird nun in dem Aethan irgendeines der sechs Wasserstoffatome durch ein einwertiges Atom z. B. Chlor oder durch ein einwertiges Radikal z. B. Methyl substituiert, so resultiert nur ein einziges Monochloräthan C_2H_5Cl und nur ein einziges Methyläthan $C_2H_5.CH_3$. Dieses Kohlenwasserstoff ist das Propan C_3H_8, dem nur die Formel



zukommen kann. Das Symbol hat eine fortlaufende Reihe von drei Kohlenstoffatomen, von denen zwei endständig, das dritte mittelständig sind. Dieser letztere Umstand der ungleichartigen Position der Kohlenstoffatome bedingt, daß eine weitere Substitution eines Wasserstoffatoms des Propans auf zweierlei Weise erfolgen kann. Tritt der Substituent z. B. das Methyl an eines der beiden endständigen Kohlenstoffatome, so entsteht das Symbol



tritt er an das mittelständige Kohlenstoffatom, so entsteht das Symbol





Das erste gehört dem Butan, das zweite dem Isobutan (Trimethylmethan). Durch weiteren Eintritt von Methyl in die Butan- und Isobutanformeln leiten sich die Symbole für die drei isomeren Pentane C_5H_{12} ab













Und so können Symbole für alle höhermolekularen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} in größter Mannigfaltigkeit konstruiert werden.

Alle Symbole enthalten Reihen von Kohlenstoffatomen, die „Ketten" genannt werden. Enthält ein Symbol nur eine solche Kette, so spricht man von „normaler Kette"; sind mehrere Reihen vorhanden, so hat man „verzweigte Ketten". Diese Bindungsart der Kohlenstoffatome hat dazu geführt, der Strukturtheorie auch den gut gewählten Namen der „Atomverkettungstheorie" beizulegen.

Die Zahl der Kettenglieder und der Verzweigungen scheint unbegrenzt zu sein. Man kennt Kohlenwasserstoffe, deren Ketten bis zu sechzig Kohlenstoffatomen aufweisen.

Ein besonderes Merkmal der obigen Symbole ist, daß zur Verkettung der Kohlenstoffatome nur je eine Valenz verbraucht wird und daß nirgendwo eine Valenz zur Aufnahme weiterer Atome disponibel ist. Hierdurch wird das chemische Verhalten der Kohlenwasserstoffe veranschaulicht, erstens die Unfähigkeit zu Additionsreaktionen, ihr „gesättigter Charakter", ferner auch ihre große Beständigkeit und geringe Reaktionsfähigkeit, der „Paraffincharakter". Ketten mit nur einfachen Bindungen sind schwer zu sprengen.

2. Offene Kohlenstoffketten mit Doppelbindungen. Außer den gesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, die Olefine C_nH_{2n} bekannt, deren Formeln ebenfalls Kohlenstoffketten enthalten. Das einfachste Olefin ist das Aethylen C_2H_4. Auf Grund experimenteller Studien ist erwiesen, daß die vier Wasserstoffatome zur Hälfte auf die beiden Kohlenstoffatome verteilt sind



und daß also an jedem Kohlenstoffatome noch zwei Valenzen disponibel sind. Die Formulierung des Aethylensymbols kann nun derartig sein, daß die beiden Kohlenstoffatome, wie in den Paraffinen, einfach gebunden sind und also je eine Valenz frei bleibt



oder daß beide Valenzen zur Bindung der Kohlenstoffatome verwandt werden und also ein Symbol mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen resultiert



Die Forschung hat sich bisher fast aus-

schließlich für die letzte Formulierung[1]) entschieden.

Bei Eintritt eines weiteren Methyls in das Aethylen ist es gleichgültig, welches der gleichgelagerten Wasserstoffatome substituiert wird. Es gibt nur ein Symbol

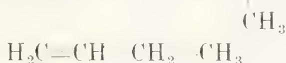


$$H_2C{=}CH{-}CH_3$$

für das einzig existierende Propylen oder Propen C_3H_6.

Soll das Symbol für das nächste Homologe C_4H_8 konstruiert werden, so ist es nicht gleichgültig, ob ein Wasserstoffatom am ersten, zweiten oder dritten Kohlenstoffatome substitutiert wird. Man kommt zu drei verschiedenen Symbolen





die den drei isomeren Butylenen oder Butenen entsprechen. In der ersten und dritten Formel sind die Kohlenstoffatome zu einer normalen Kette, in der mittleren Formel zu einer verzweigten Kette vereinigt.

Eine Kette von vier Kohlenstoffatomen braucht nun aber nicht nur eine, sondern kann auch zwei Doppelbindungen aufweisen. Die Formel



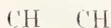
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

entspricht dem Kohlenwasserstoffe Butadiën C_4H_6.

Alle diese Kohlenwasserstoffe sind ausgezeichnet durch leichte Addition einer paaren Anzahl einwertiger Atome oder Radikale, ferner auch durch die leichte Oxydierbarkeit und den leichten Zerfall zu niedermolekularen Verbindungen.

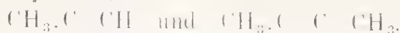
Diese Reaktionen erfolgen nur an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, so daß also Ketten mit Doppelbindungen den „ungesättigten" Charakter und die Unbeständigkeit der Olefine anzeigen.

3. Offene Kohlenstoffketten mit dreifacher Bindung. Eine Kette mit dreifacher Kohlenstoffbindung haben die Symbole der leicht addierenden, leicht zu oxydierenden und teils explosiven Azetylenverbindungen, deren einfachster Vertreter, das Azetylen, die Formel



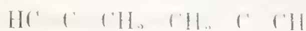
$$CH{\equiv}CH$$

hat. Durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Methyl entstehen das Methyl- und das Dimethylazetylen



$$CH_3{\cdot}C{\equiv}CH \quad \text{und} \quad CH_3{\cdot}C{\equiv}C{\cdot}CH_3.$$

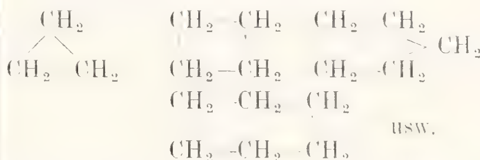
Auch Ketten mit mehreren dreifachen Bindungen sind bekannt z. B. die Formel



$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

für das Dipropargyl.

4. Gründe für die Aufstellung von Ringformeln. Ringe mit nur einfachen Bindungen. Den Olefinen C_nH_{2n} sind isomer einige Kohlenwasserstoffe C_3H_6, C_4H_8 bis C_9H_{18}, die gegen Oxydationsmittel beständig sind und die kein Bestreben zu Additionsreaktionen zeigen. Sie ähneln also mehr den Paraffinen C_nH_{2n+2} und beanspruchen demnach Formeln mit nur einfach gebundenen Kohlenstoffatomen. Um nun solche zu konstatieren, ist erforderlich, daß die offenen Kettenformeln sich zu einem Ringe schließen. Man kommt dann zu Symbolen



die dem gesättigten Charakter der Verbindungen vollkommen entsprechen.

Da nur Methylengruppen vorhanden, heißen diese Kohlenwasserstoffe Trimethylen, Tetramethylen, bis Nonomethylen (allgemein Polymethylene). Neuerdings werden die Namen Cyklopropan, Cyklobutan bis Cyklononan (allgemein Cykloparaffine) bevorzugt, weil durch sie gleichzeitig die ringförmige Konstitution und der chemische Charakter der Verbindungen zum Ausdruck gebracht werden kann. Diese Polymethylene oder Cykloparaffine bilden einen Teil der isozyklischen oder karbozyklischen Verbindungen, die in einem besonderen Kapitel dieses Handbuches geschildert worden sind.

Man findet dort, daß die Cyklopentan- und Cyklohexanverbindungen im Gegensatz zu den weniger- und mehrgliederigen Cykloparaffinen am leichtesten gebildet und am schwersten gespalten werden, und daß diese ungleiche Beständigkeit der Ringe ihre Deutung gefunden hat in der auf stereochemischer Grundlage aufgebauten „Spannungstheorie" A. von Baeyers.

Die weitere Anwendung dieser Theorie hat uns dann auch eine Erklärung verschafft für den leichten Zerfall der Olefinverbindungen d. h. für die leichte Sprengung der Kohlenstoffketten zwischen den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Wenn schon eine offene Kette aus drei Kohlenstoffatomen

[1]) Erst in jüngster Zeit hat man unter Berücksichtigung der Hypothese von der „Teilbarkeit der Valenzen" Formeln aufgestellt, die eine Mittelstellung zwischen den beiden obigen Formeln einnehmen, z. B. für das Aethylen $H_2C{\overline{}}CH_2$.

C—C—C der Bildung eines Dreiringes $\begin{smallmatrix} & C & \\ / & & \backslash \\ C & — & C \end{smallmatrix}$ einen großen Widerstand entgegensetzt, und wenn in einem solchen Trimethylenringe eine große Spannung herrscht, um wieviel mehr wird die Spannung in einem „Dimethylenringe" dem „Zweiring" C=C, also an zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gesteigert sein. Man erkennt dies am leichtesten aus den Figuren 1 bis 3, in denen jedes Kohlenstoffatom nach stereochemischer Auffassung in Form eines Tetraeders gezeichnet ist.

Die Figur 1 (Kette von drei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen) stellt das

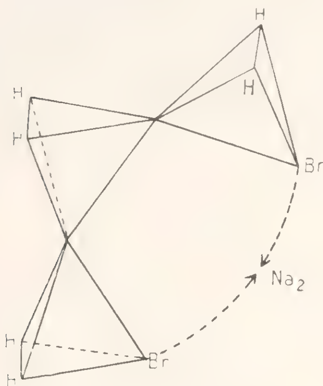


Fig. 1.

α-γ-Dibrompropan vor, das bei Einwirkung von Natrium in Trimethylen übergeht; die beiden Pfeile zeigen, um wieviel die äußeren Tetraeder geneigt werden müssen, um den Dreiring zu bilden. Die Figur 2 (Kette von 2 Kohlenstoffatomen) veranschaulicht das

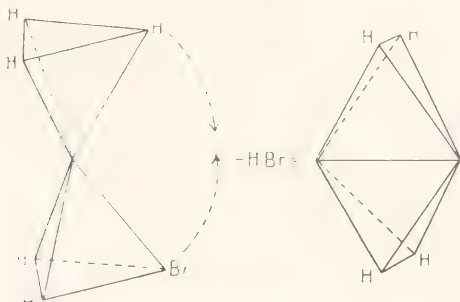


Fig. 2 und 3.

Aethylbromid, das unter Bromwasserstoffabspaltung des Aethylen (Fig. 3) bildet. Nach der Spannungstheorie beträgt der Winkel, um den jede Tetraederachse bei der Dreiringbildung aus der normalen Lage (Fig. 1) abgelenkt wird 24°44′, bei der Zweiringbildung 54°11′. Die Ablenkung ist im zweiten Falle größer als im ersten; sie ist ein Maß für die Spannung im Ringe. Man erkennt, wie die „Doppelbindung" als ein spezieller Fall der Bindungsverhältnisse in Polymethylenverbindungen betrachtet werden kann.

Ganz ähnlich kann auch die große Unbeständigkeit der Azetylenverbindungen und die leichte Sprengung der Ketten mit dreifacher Bindung mit Hilfe dieser Theorie gedeutet werden. Um aus dem Symbol eines Aethanderivates (Fig. 2) ein Azetylensymbol (Fig. 4) zu machen, muß eine jede Tetraederachse um 70°32′ aus ihrer früheren normalen Lage abgelenkt werden. Die Spannung ist demnach in Azetylenderivaten noch größer als in Aethylenderivaten.

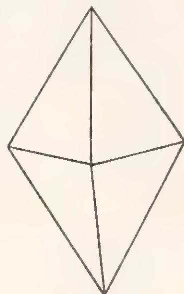
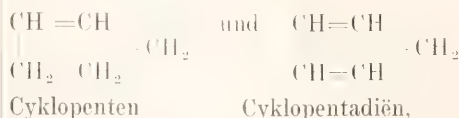


Fig. 4.

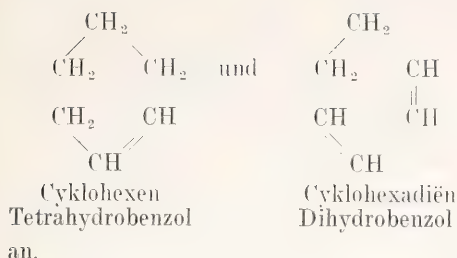
Haben wir somit eine Vorstellung bekommen über den Bau und über die Festigkeit der Cykloparaffine, der Olefine und der Azetylene, so gestattet uns die Spannungstheorie letzten Endes auch Vermutungen auszusprechen über die Gestalt der Paraffinketten. Man wird sich hierunter nicht Figuren mit geradlinig angeordneten Kohlenstoffatomen, sondern mehr oder weniger geschwungene Linien, etwa spiralförmige Gebilde vorzustellen haben. Die vorläufig noch sehr vereinzelten Beobachtungen, nach denen in einer bestimmten Klasse heterozyklischer Verbindungen (s. u.) gerade diejenigen mit großer Ringgliederzahl, nicht aber die mit geringerer Gliederzahl, gebildet werden, scheinen vorläufige Belege für solche Anschauungen zu sein.

5. Ringe mit einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Ebenso wie in den offenen Kohlenstoffketten können auch in den Kohlenstoffringen einfache und doppelte Bindungen abwechseln. So reihen sich beispielsweise an die Formel des Cyklopentans diejenigen des Cyklopentens und des Cyklopentadiëns



Cyklopenten Cyklopentadiën,

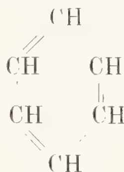
an das Cyklohexan das Cyklohexen und das Cyklohexadiën



an.

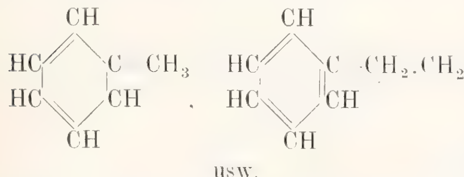
Solche Formeln mit ihren zyklischen Doppelbindungen bringen den ungesättigten Charakter dieser Verbindungen und die Aehnlichkeit mit den Olefinen in ausgezeichneter Weise zum Ausdruck. Die zyklischen Verbindungen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} heißen daher auch Cykloolefine.

Der Sechsring mit drei doppelten Bindungen ist die Kekulésche Formel für das Benzol



Die Gründe für die Aufstellung dieser Formel finden sich in den Kapiteln dieses Handbuches über „Benzolderivate", „Aromatische Verbindungen", „Isozyklische Verbindungen". Man findet dort, wie die große Beständigkeit und das relativ geringe Additionsvermögen des Benzols, ferner sein und seiner Derivate besonderer Charakter nicht ohne weiteres mit dieser Formel verträglich ist und wie deshalb Zusatzhypothesen aufgestellt werden mußten oder gar Aenderung der Formel unter Beibehaltung des Sechseckschemas vorgenommen worden sind.

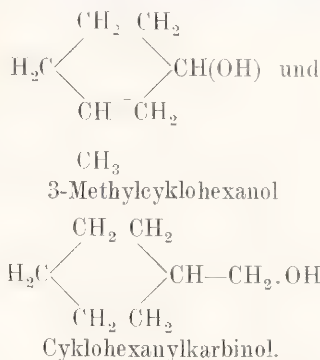
6. Seitenketten. Von jedem zyklischen Kohlenwasserstoffe leiten sich Homologe ab. Von dem Benzol beispielsweise das Toluol, das Aethylbenzol



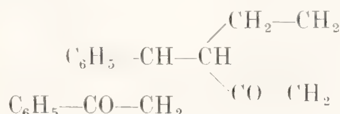
usw.

Die Formeln solcher Verbindungen bestehen aus einem Ringe und einer Kette. Der Ring ist der Kern des Ganzen, die Kette hängt an der Seite des Ringes. Man spricht daher von einem „Benzolkern" und von einer „Seitenkette". Naturgemäß können an dem Benzolkern bis zu sechs Seitenketten haften. Man kennt z. B. das Hexamethylbenzol. Nicht nur Alkyle, sondern jedes andere kohlenstoffhaltige Radikal, das durch Kohlenstoffbindung mit dem Kerne verknüpft ist, zählt zu den Seitenketten. Benzylalkohol $C_6H_5{-}CH_2.OH$, Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, Benzoesäure $C_6H_5.COOH$, Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$, Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.COOH$ sind Benzolderivate mit Seitenketten. Jede Seitenkette kann ebensoviel Kettenglieder haben, wie die offenen Kohlenstoffketten.

Häufig sind Isomere beobachtet, die den gleichen Substituenten entweder im Kerne oder in der Seitenkette haben, z. B.:

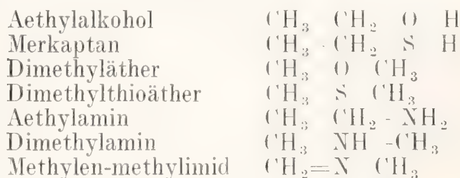


Man nennt die erste Verbindung einen zyklischen, die zweite einen extrazyklischen Alkohol. Sind zwei gleiche Substituenten auf Kern und Seitenkette verteilt, so hat man den Ausdruck semizyklisch eingeführt. Eine Verbindung von der Formel



ist ein semizyklisches Diketon.

7. Ketten und Ringe aus ungleichen Atomen. Außer dem Kohlenstoffatom treten noch andere mehrwertige Atome, meist Sausertoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome als Ketten- und Ringglieder auf. Solche Ketten bilden die Formeln für

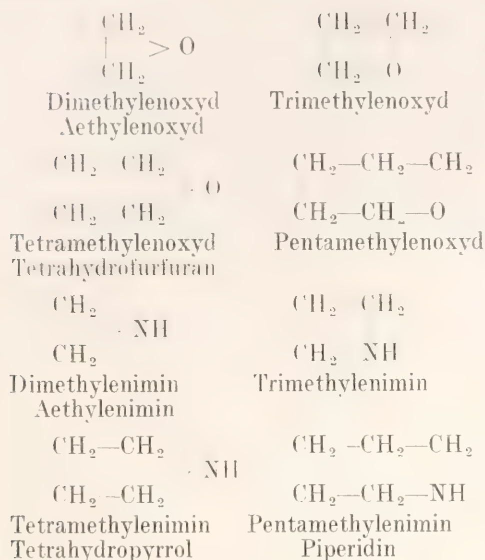


Aethylalkohol	$CH_3{-}CH_2{-}O{-}H$
Merkaptan	$CH_3{-}CH_2{-}S{-}H$
Dimethyläther	$CH_3{-}O{-}CH_3$
Dimethylthioäther	$CH_3{-}S{-}CH_3$
Aethylamin	$CH_3{-}CH_2{-}NH_2$
Dimethylamin	$CH_3{-}NH{-}CH_3$
Methylen-methylimid	$CH_2{=}N{-}CH_3$

Die Ketten mit einfachen Bindungen sind fester als die mit Doppelbindungen. Es gilt für die Doppelbindungen zwischen Heteroatomen das gleiche wie für die mehrfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen.

Als Beispiel für Ringe mit Heteroatomen

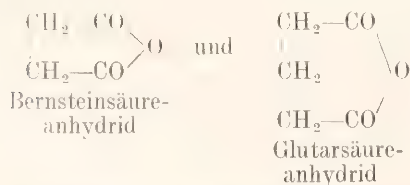
mögen zunächst die folgenden Symbole gelten:



Von den zuerst genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen, die als zyklische Aether aufzufassen sind, wird das Dimethylenoxyd am schwersten gebildet und am leichtesten zersetzt; es geht schon mit Wasser in Glykol über und liefert mit Wasserstoff den Aethylalkohol. Das Tri-, Tetra- und Pentamethylenoxyd werden durch Wasser nicht verändert und nur durch Halogenwasserstoffsäuren ebenso wie die azyklischen Aether gespalten. Der Dreiring wird also leicht gesprengt; Vier-, Fünf- und Sechsringe sind beständiger.

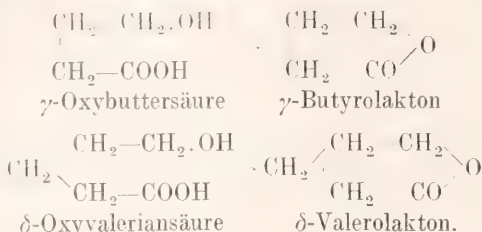
Ebenso ist aus der Reihe der vier stickstoffhaltigen Verbindungen das Dimethylenimin leicht spaltbar, die anderen dagegen genau so haltbar wie die azyklischen Imine.

Ganz ähnlichen Verhältnissen begegnet man bei den Anhydriden der Dikarbonsäuren, bei den Laktonen und bei den Laktamen. Die Säureanhydride entstehen aus den Dikarbonsäuren durch Wasserentziehung. Stellt die Formel eines zu erwartenden Anhydrides einen Fünf- oder einen Sechsring vor, so erfolgt die Anhydridbildung leicht, z. B.:



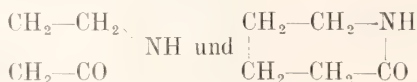
Anderenfalls bleibt, wie bei der Malonsäure HOOC—CH_2—COOH und der Adipinsäure HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH die Anhydridbildung aus.[1])

Die Laktone entstehen durch Wasserabspaltung aus Oxykarbonsäuren, besonders leicht aus γ- und aus δ-Oxysäuren.

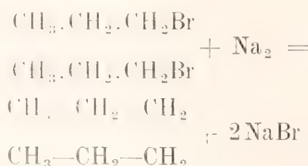


α-, β- oder ε-Laktone sind seltener beobachtet.

Die Laktame sind innere Anhydride von Aminosäuren, zyklische Säureamide. Besonders leicht entstehen das Butyrolaktam und das Valerolaktam.

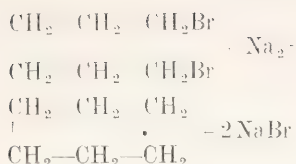


Aus allen diesen Beispielen geht hervor, daß die Neigung zur Ringbildung und die Beständigkeit der Ringe abhängig ist von der Zahl der Ringglieder. Ganz gleich ob karbozyklische oder heterozyklische Verbindungen vorliegen, immer sind die fünf- und die sechsatomigen bevorzugt. Offene Ketten schließen sich immer dann zu Ringen, wenn sie an erster und an fünfter oder sechster Stelle Atome oder Radikale enthalten, die leicht miteinander reagieren können. Die früher nur zwischen zwei Molekülen (intermolekular) beobachteten Reaktionen können auch innerhalb eines Moleküles (intramolekular) verlaufen. Aus Propylbromid und Natrium entsteht das Hexan

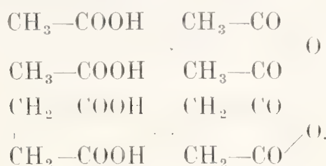


Aus Dibromhexan und Natrium entsteht das Cyklohexan

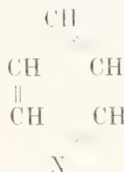
[1]) Die Dicarbonsäure mit sieben Kohlenstoffatomen, die Pimelinsäure bildet ebenfalls kein Anhydrid; dagegen sind sonderbarerweise die Korksäure (8 C-Atome) und die Sebacinsäure (10 C-Atome) zur Anhydridbildung befähigt. Vgl. hierzu den Schluß des Abschnittes 4 dieses Artikels über die Gestalt der Kohlenstoffketten.



Essigsäure wird leicht in Essigsäureanhydrid, Bernsteinsäure leicht in Bernsteinsäureanhydrid verwandelt

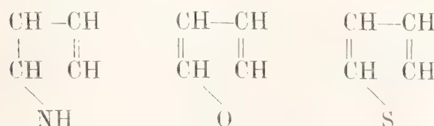


An die eben besprochenen Ringe mit nur einem Heteroatom und mit nur einfachen Bindungen zwischen den Ringgliedern reihen sich solche mit mehreren Heteroatomen und solche mit zyklischen Doppelbindungen. Sie sind ausführlich in dem Kapitel dieses Handbuches „Heterozyklische Verbindungen" besprochen. Hier sei nur erwähnt, daß die Mehrzahl wiederum Fünf- und Sechsringformeln haben und daß bei ihnen analoge Erscheinungen wie bei den wasserstoffärmeren isozyklischen Verbindungen C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} zutage treten. So gleicht z. B. das Pyridin in seiner großen Beständigkeit sehr dem Benzol; seine Formel

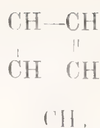


ist daher auch der Benzolformel, bald nach deren Aufstellung, nachgebildet worden. Der Austausch einer Methingruppe der Benzolformel durch das Stickstoffatom tut der Festigkeit des Ringes keinen Abbruch. Dihydro- und Tetrahydropyridinderivate sind gleich den Dihydro- und Tetrahydrobenzolderivaten von weit größerer Unbeständigkeit.

Aehnlich dem Pyridin zeigen auch drei wasserstoffarme Verbindungen mit Fünfringformeln das Pyrrol, das Furfuran und das Thiophen

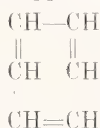


große Analogien mit dem Benzol. Diese Tatsache ist besonders hervorzuheben im Hinblick auf das Cyklopentadiën



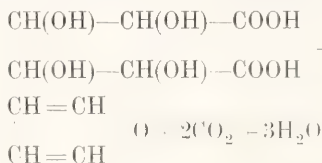
das ausgesprochenen Olefincharakter hat.

Der Austausch der zweiwertigen Methylengruppe des Cyklopentadiëns durch die Imidgruppe oder durch das Sauerstoff- oder Schwefelatom ist von viel größerem Einfluß auf die Eigenschaftsänderung als der Ersatz der —CH=CH-Gruppe des Benzols



durch die drei genannten Gruppen.

Auch die wasserstoffärmeren Heterofünf- und Heterosechsringe können meist leicht auf synthetischem Wege durch intramolekulare Reaktionen aus kettenförmigen Verbindungen dargestellt werden; z. B. Furfuran durch trockene Destillation der Schleimsäure

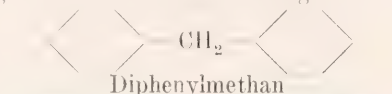


In gleicher Weise Pyrrol aus dem Ammoniumsalze der Schleimsäure, und Thiophen durch Erhitzen der Säure mit Schwefelbaryum.

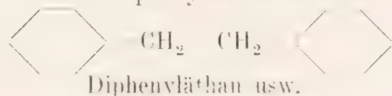
8. Ringverkettungen. Wie sich in einer Kette Glied an Glied reiht, so kann auch an einen Ring ein zweiter, dritter usw. Ring angeschlossen werden. Auf solche Weise gelangt man zu den polyzyklischen Systemen, die in drei prinzipiell verschiedene Gruppen zu sondern sind. Erstens: Systeme mit direkter Verknüpfung mehrerer Ringe durch einfache Bindung



Zweitens: Systeme mit indirekter Verknüpfung zweier oder mehrerer Ringe



Diphenylmethan



Diphenyläthan usw.



Triphenylmethan

Drittens: Systeme mit kondensierten Kernen

Verknüpfung gleicher Isozyklen

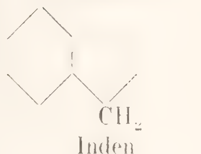


Naphthalin

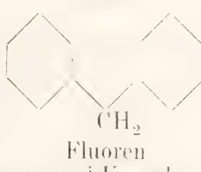


Anthracen

Verknüpfung ungleicher Isozyklen



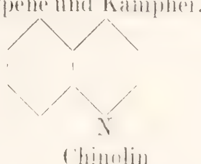
Inden



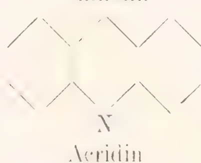
Fluoren

ferner die bizyklischen Terpene und Kampher.

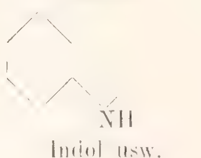
Verknüpfung von Heterozyklen mit Isozyklen



Chinolin



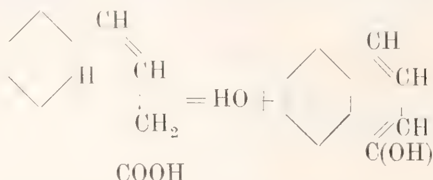
Acridin



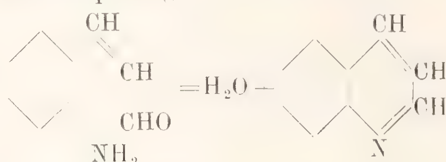
Indol usw.

Die Mannigfaltigkeit der Ringverkettungen ist sehr groß. Die dritte Auflage des Lexikons der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter verzeichnet, neben 119 Monozyklen, 91 Dizyklen, 115 Trizyklen, 30 Tetrazyklen, 10 Pentazyklen und je einen Hexa- und Heptazyklus.

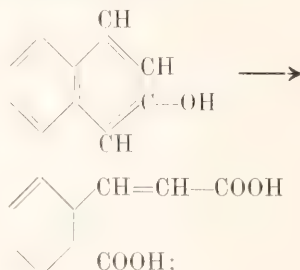
Fast alle polyzyklischen Verbindungen sind auf synthetischem Wege gewonnen worden nach Prinzipien, die für die Darstellung monozyklischer Verbindungen maßgebend sind. So entsteht z. B. das Naphtalin bzw. das α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure einem Benzolderivat mit vieratomiger Seitenkette



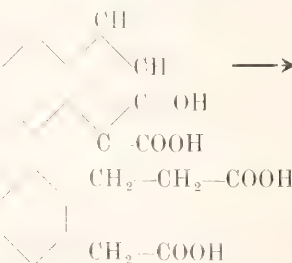
Chinolin aus o-Aminozimtaldehyd durch Wasserabspaltung



Bei vorsichtiger Spaltung einer polyzyklischen Verbindung gelingt es meist, zuerst den einen Ring zu öffnen und so monozyklische Verbindungen mit einer oder zwei Seitenketten zu erhalten. So entsteht z. B. aus β-Naphtol bei sehr gelinder Oxydation die o-Zimtkarbonsäure



aus der β-Naphtolkarbonsäure bei der Reduktion die o-Phenylen-essig-propionsäure



Literatur. *Die größeren Lehrbücher der organischen Chemie.*

H. Stobbe.

Kettengebirge.

Kettengebirge = Kammgebirge. Meist jugendliche (Alpen, Anden usw.), seltener ältere (Ural) Faltengebirge (vgl. den Artikel „Gebirge der Erde").

Kjeldahl

Johann.

Am 16. August 1849 in Jägerspris (Insel Seeland) geboren, gestorben am 18. Juli 1900. Kjeldahl erhielt seine Ausbildung an der Polytechnischen Hochschule zu Kopenhagen und trat bald in nähere Beziehungen zu dem hochverdienten Brauer J. C. Jacobsen, dem Stifter des Carlsbergfonds; als Leiter des dazu gehörenden Laboratoriums war er bis zu seinem Tode erfolgreich tätig. Seine Experimentaluntersuchungen bewegen sich hauptsächlich im Gebiete pflanzenphysiologischer biochemischer Fragen; sie betreffen vielfach Enzyme und ihre Wirkungsweise. Sein Bestreben, bestehende Untersuchungsmethoden zu verbessern, führte ihn zu der nach ihm genannten wichtigen Methode der Stickstoffbestimmung, die sich durch Schnelligkeit der Ausführung und Genauigkeit auszeichnet. Vgl. Nekrolog von W. Johannsen in Ber. 33, 3881.

E. v. Meyer.

Kinematographie.

Vgl. den Artikel „Stroboskopische Methoden".

Kinetische Theorie der Materie.

1. Allgemeines. Geschichtliches. 2. Boyle-Charlessches Gesetz. 3. Regel von Avogadro. 4. Daltons Gesetz. 5. Geschwindigkeit der Molekeln. 6. Spezifische Wärme. 7. Stoßzahl. 8. Mittlere Weglänge. 9. Innere Reibung, Reibungskoeffizient. 10. Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Gasdichte. 11. Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur. 12. Zahlenwert der mittleren Weglänge und der Stoßzahl. 13. Wärmeleitung. 14. Gasdiffusion. 15. Abhängigkeit der Diffusion von Druck und Temperatur. 16. Zusammenhang zwischen innerer Reibung, Wärmeleitung und Diffusion der Gase. 17. Größe der Molekeln, Loschmidtsche Zahl. 18. Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten. 19. Dissoziation der Gase. 20. Ideale und wirkliche Gase, van der Waalssche Zustandsgleichung. 21. Kritisches Volumen, kritischer Druck, kritische Temperatur, reduzierte Zustandsgleichung. 22. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. 23. Verdampfungswärme, Druck des gesättigten Dampfs. 24. Lösungen, osmotischer Druck, Raoultsche Gesetze. 25. Kinetische Theorie fester Körper.

1. Allgemeines. Geschichtliches. Nach der kinetischen Theorie bestehen die Körper aus kleinsten Teilchen, den Molekeln (vgl. den Artikel „Molekularlehre"). Von den Molekeln eines chemisch einheitlichen Körpers nimmt man an, daß sie alle untereinander vollkommen gleich sind, d. h. eine gegebene Masse, Größe und Gestalt besitzen. Die Molekeln üben aufeinander Anziehungskräfte aus. Diese sind verhältnismäßig groß, wenn die Molekeln einander sehr nahe sind, nehmen aber mit wachsender Entfernung derselben sehr rasch ab. Durch den jeweiligen mittleren Abstand der Molekeln voneinander ist eine bestimmte potentielle Energie derselben gegeben. Die Molekeln befinden sich in lebhafter Bewegung. Die mittlere kinetische Energie einer Molekel ist nur von der Temperatur abhängig, sie ist proportional der absoluten Temperatur (vgl. den Artikel „Gase"). Die kinetische und potentielle Energie der Molekeln, d. h. den gesamten Energieinhalt des Körpers sehen wir als seinen Wärmeinhalt an.

Im gasförmigen Zustand sind die Molekeln verhältnismäßig weit voneinander entfernt, sie beschreiben geradlinige Bahnen. Im flüssigen Zustand sind sie einander sehr nahe, sie haben einen großen Teil ihrer potentiellen Energie in Form von Kondensationswärme abgegeben. Die Flüssigkeit wird durch die Anziehungskräfte der Molekeln, die jetzt beträchtlich sind, zusammengehalten. Sie besitzt ein selbständiges Volumen, die Molekeln können sich jedoch noch verhältnismäßig leicht durcheinander bewegen. Im festen Zustand haben sich die Molekeln derartig aneinander gelagert und ineinander eingeordnet, daß sie ihren Platz trotz ihrer kinetischen Energie infolge der großen Anziehungskräfte nicht mehr verlassen können. Die beim Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand abgegebene potentielle Energie haben wir als die Erstarrungswärme anzusehen.

Besonders ausgearbeitet ist gegenwärtig nur die kinetische Theorie der Gase, während für den flüssigen und festen Zustand nur Einzelresultate vorliegen. Als Begründer der kinetischen Gastheorie haben wir Daniel Bernouilli (Hydrodynamica 1738) anzu-

sehen, doch erst durch Krönig (1856) und Clausius (1857) wurde sie zu neuem Leben erweckt. Neben Clausius sind als besonders hervorragende Forscher auf diesem Gebiet J. Cl. Maxwell und L. Boltzmann zu nennen.

2. **Boyle-Charlessches Gesetz.** Die Stöße, welche die Gasmolekeln auf die Gefäßwände ausüben, haben wir als derartig zahlreich anzusehen, daß sie wie ein kontinuierlicher Druck wirken. Dieser läßt sich etwa folgendermaßen berechnen. Das Gas befinde sich in einem würfelförmigen Gefäß von der Seitenlänge a. Die Gasmolekeln haben wir uns gleichmäßig im Raum verteilt zu denken, desgleichen deren Geschwindigkeiten. Wir nehmen der Einfachheit halber an, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit c, und es soll durch die Zusammenstöße der Molekeln, denen wir Kugelgestalt geben wollen, der Gesamtzustand des Gases nicht geändert werden. Die Zahl der im Gefäß vorhandenen Molekeln sei n. Für die Rechnung nehmen wir an, daß sich je $\frac{n}{3}$ Molekeln parallel zu den drei senkrecht aufeinander stehenden Kanten des Würfels bewegen. Treffen die Molekeln auf die Gefäßwände auf, so sollen sie in entgegengesetzter Richtung zurückfliegen bis zur gegenüberliegenden Wand, dort abermals reflektiert werden und so beständig zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden hin- und herfliegen. Nennen wir die Zeit, welche ein Molekel braucht, um von einer Gefäßwand zur gegenüberliegenden zu kommen t, so besteht die Beziehung a = ct. In der doppelten Zeit trifft die Molekel wieder die erste Wand. Die Zahl der Stöße, welche daher die Molekel einer Wand in der Sekunde erteilt, ist:

$$\frac{1}{2t} = \frac{c}{2a}.$$

Wirkt auf einen Körper eine Kraft, so ist das Maß derselben die Bewegungsgröße, welche in der Sekunde auf den Körper übertragen wird. Stößt eine Molekel von der Masse m mit einer Geschwindigkeit c senkrecht gegen die Wand, so muß während des Stoßes von der Wand auf die Molekel ein Gegendruck ausgeübt werden, welcher sie vollständig zur Ruhe bringt und ihr neuerdings in entgegengesetzter Richtung die Geschwindigkeit c erteilt. Wegen der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung empfängt die Wand dadurch zweimal die Bewegungsgröße mc. Multiplizieren wir diese Bewegungsgröße 2mc mit der Zahl der Stöße, welche die Wand in der Sekunde von einer Molekel erfährt, so ist das der Druck, den eine Mokelel auf die Wand ausübt. Dieser ist also:

$$2mc \cdot \frac{c}{2a} = \frac{mc^2}{a}.$$

Multiplizieren wir diese Größe mit $\frac{n}{3}$ d. i. der Zahl der Molekeln, welche zwischen zwei Wänden hin- und herfliegen, so erhalten wir die gesamte Kraft, welche auf eine Wand von der Größe a^2 ausgeübt wird. Diese ist somit $\frac{nmc^2}{3a}$. Dividieren wir diesen Ausdruck durch a^2, so erhalten wir die Kraft per Flächeneinheit. Das ist der Druck

$$p = \frac{nmc^2}{3a^3}.$$

$a^3 = v$ ist das Volumen des Würfels, also auch des Gases. Die letzte Gleichung läßt sich somit auch schreiben

$$pv = \frac{nmc^2}{3}. \quad (1)$$

Dies ist das Boyle-Charlessche Gesetz, welches gewöhnlich in der Form pv = RT geschrieben wird (vgl. den Art. „Gase"). Die Gleichung (1) nennt man auch die Zustandsgleichung idealer Gase. Da für eine bestimmte Gasmenge die Zahl n der Molekeln als auch die Masse m einer Molekel konstant ist, so ist c^2 proportional der absoluten Temperatur.

3. **Regel von Avogadro.** Es läßt sich zeigen, daß für Gase von gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft einer Molekel immer denselben Wert hat, obwohl die Masse einer Molekel für die verschiedenen Gase verschiedene Werte annehmen wird. Beziehen wir alles auf die Volumseinheit des Gases, und nennen wir die Anzahl der Molekeln in derselben N, für ein zweites Gas N_1, so gilt für gleichen Druck

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3},$$

folglich, da

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2},$$

auch $N = N_1$. Gase unter gleichem Druck haben bei derselben Temperatur in gleichen Räumen gleichviel Molekeln. Das ist die Regel von Avogadro.

4. **Daltons Gesetz.** Nach dem Vorhergehenden muß der Gasdruck immer proportional der Anzahl der Molekeln in der Volumseinheit sein, unabhängig von der Art der Molekeln, woraus unmittelbar das Gesetz folgt, daß für ein Gasgemisch der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrucke sein muß.

5. **Die Geschwindigkeit der Molekeln.** Setzen wir $Nm = \varrho$, so ist ϱ die Masse der Volumseinheit, d. i. die Dichte des Gases.

Die Druckformel läßt sich daher $p = \frac{\varrho c^2}{3}$ oder $c^2 = \frac{3p}{\varrho}$ schreiben. p und ϱ sind meßbare Größen, daher läßt sich die Geschwindigkeit c der Molekeln berechnen. Man findet für die Luftmolekeln bei gewöhnlicher Temperatur etwa c = 500 m.

6. Spezifische Wärme. Die Kräfte, welche die Gasmolekeln aufeinander ausüben, kommen nur zur Geltung, wenn die Molekeln einander sehr nahe sind. Im gasförmigen Zustand sind sie im Mittel jedoch so weit voneinander entfernt, daß die potentielle Energie in erster Annäherung als konstant angesehen werden kann, wenn Druck, Volumen und Temperatur auch beliebige Aenderungen erfahren. Für die Aenderung des Energieinhalts eines Gases wird somit nur die Aenderung der kinetischen Energie der Molekeln von Bedeutung sein. Für die Masseneinheit des Gases ist nm = 1. Danach wird Gleichung (1) $pv = \frac{c^2}{3}$. Die im Gase enthaltene kinetische Energie ist $\frac{c^2}{2} = \frac{3}{2}pv$. Nach dem Früheren können wir $c^2 = c_0^2(1 + \alpha t)$ setzen, wenn wir unter c_0 die Geschwindigkeit der Molekeln bei 0° C und unter $\alpha = \frac{1}{273}$ den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (vgl. den Artikel „Gase") verstehen. Die Zunahme der Gesamtenergie des Gases bei einer Temperaturerhöhung um 1° C ist somit $\gamma = \frac{c_0^2\alpha}{2}$. Halten wir bei dieser Erwärmung das Volumen konstant, so können wir diese Größe als die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen (vgl. den Artikel „Gase") betrachten. Erwärmen wir das Gas bei konstantem Druck, so ändert sich sein Volumen nach der Gleichung $v = v_0(1 + \alpha t)$. Die Volumszunahme bei der Temperaturerhöhung um einen Grad ist somit $v_0\alpha$ und die dabei zu leistende Arbeit $pv_0\alpha$. Diese Arbeit wird auf Kosten der Wärme geleistet. Die spezifische Wärme Γ bei konstantem Druck ist daher um diesen Betrag größer als die spezifische Wärme γ bei konstantem Volumen. Nach dem obigen ist $pv_0\alpha = \frac{c_0^2\alpha}{3}$, daher

$$\Gamma = \frac{c_0^2\alpha}{2} + \frac{c_0^2\alpha}{3} = \frac{5}{3} \cdot \frac{c_0^2\alpha}{2}.$$

Für das Verhältnis der spezifischen Wärmen ergibt sich $\frac{\Gamma}{\gamma} = \frac{5}{3}$. Dieses Verhältnis wurde tatsächlich bei Quecksilberdampf gefunden, ferner bei Argon und anderen Edelgasen, d. h. bei sogenannten einatomigen Gasen.

Bei der überwiegenden Mehrzahl der Gase ist dieses Verhältnis aber ein anderes. Dies haben wir uns so zu erklären, daß die kinetische Energie einer Gasmolekel nicht nur in der Energie ihrer fortschreitenden Bewegung, sondern auch in ihrer inneren Energie, d. i. der Energie der in ihr vereinigten Atome zu suchen ist, welche aus der Rotation der Molekel und den Schwingungen der Atome um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt resultiert. Wir wollen die Gesamtenergie der Masseneinheit des Gases H, die Energie der fortschreitenden Bewegung K nennen. Es ist also $K = \frac{c_0^2}{2}$ und $H = \frac{c_0^2}{2} + k$, wobei k von jenem Teil der Energie herrührt, der nicht in der fortschreitenden Bewegung liegt. Es wird somit

$$\gamma = \frac{c_0^2\alpha}{2} + k\alpha \quad \text{und}$$

$$\Gamma = \gamma + pv_0\alpha = \frac{5}{3} \cdot \frac{c_0^2\alpha}{2} + k\alpha.$$

Aus diesen Gleichungen erhält man leicht $\frac{\Gamma}{\gamma} = 1 + \frac{2}{3}\frac{K}{H}$. Das Verhältnis $\frac{K}{H}$ wird gleich eins sein, wenn die Energie der fortschreitenden Bewegung K die einzige Form der kinetischen Energie, also H = K ist. Mit wachsender innerer Energie wird die Gesamtenergie ebenfalls im Vergleich zu K wachsen und zwar um so mehr, je komplizierter der Bau der Molekeln ist. Mit zunehmender Atomzahl einer Molekel wird daher $\frac{K}{H}$ sich immer mehr dem Wert Null und das Verhältnis $\frac{\Gamma}{\gamma}$ dem Wert Eins nähern. Für alle Gase muß also das Verhältnis der spezifischen Wärmen zwischen 1 und $\frac{5}{3}$ liegen. Diese Folgerung hat sich ausnahmslos bestätigt, sie ist eine starke Stütze der kinetischen Gastheorie, da keine andere Theorie imstande ist, dieses Resultat abzuleiten.

7. Stoßzahl. Für die Vereinfachung der Rechnung hat man in vielen Fällen die Molekeln wie kleine vollkommen elastische Kugeln behandelt. Ihr Durchmesser sei σ. Wegen der Verteilung der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen des Raums muß es sich ereignen, daß eine Molekel mit anderen zusammenstößt. Die Zahl der Zusammenstöße, welche ein Molekel in der Sekunde erfährt, wird die Stoßzahl genannt. Um sie zu finden, denken wir uns vorerst alle Molekeln bis auf eine in Ruhe, diese habe die Geschwindigkeit c. Stößt sie mit einer anderen zusammen, so ist während des Stoßes die Entfernung der Mittelpunkte beider

gleich dem Durchmesser σ einer Molekel. Es wird daher an der Stoßzahl nichts geändert, wenn wir uns die ruhenden Molekeln als Punkte, die wandernde hingegen als eine Kugel vom Radius σ denken. Eine solche Kugel hinterläßt als Spur einen Zylinder vom Querschnitt $\pi\sigma^2$ und der Länge c per Sekunde. In dieser Zeit fegt unsere Kugel also den Raum $\pi\sigma^2 c$ ab. In diesem Raum befinden sich $N\pi\sigma^2 c$ Gasmolekeln, mit welchen die wandernde Molekel zusammenstößt. Dieselbe Betrachtungsweise können wir für den Fall festhalten, daß alle Molekeln in Bewegung sind; nur haben wir dann anstatt c die mittlere relative Geschwindigkeit r einzusetzen, welche eine Molekel gegenüber den anderen hat. Wir wollen uns darauf beschränken anzugeben, daß für unseren Fall die Rechnung $r = \frac{4c}{3}$ ergibt, so daß die Stoßzahl $Z = \frac{4}{3} N\pi\sigma^2 c$ wird.

8. Mittlere Weglänge. Der Weg, welchen eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, wird im allgemeinen verschieden groß ausfallen. Den Mittelwert einer großen Zahl aufeinander folgender Wege nennen wir die mittlere Weglänge. Es ist dies somit der Weg, den eine Molekel im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt. Der gesamte Weg, den die Molekel in der Sekunde durcheilt, ist gleich ihrer Geschwindigkeit c. Dividieren wir diesen Weg durch die Stoßzahl, so erhalten wir die mittlere Weglänge

$$\lambda = \frac{c}{Z} = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}. \qquad (2)$$

9. Innere Reibung. Reibungskoeffizient. Bewegen sich zwei einander berührende Gasschichten mit verschiedener Geschwindigkeit, so übt die schnellere auf die langsamere eine Beschleunigung, diese auf jene eine Verzögerung aus. Es wird somit Bewegungsgröße von der schnelleren an die langsamere Schicht abgegeben. Die Bewegungsgröße, welche in der Sekunde von der schnelleren Schicht auf die langsamere übertragen wird, bildet das Maß der Kraft, mit welcher die schnellere auf die langsamere Schicht wirkt. Diese Kraft per Flächeneinheit der Schicht nennen wir die innere Reibung des Gases. Bewegen sich horizontale Schichten in horizontaler Richtung und nimmt die Geschwindigkeit derselben mit der Höhe derart zu, daß für je 1 cm Höhenunterschied der Geschwindigkeitsunterschied ebenfalls 1 cm beträgt, so nennen wir die Bewegungsgröße, welche von einer Schicht in der Sekunde per Quadratzentimeter zur benachbarten übergeht, den Reibungskoeffizienten η des Gases. Den Zusammenhang des Reibungskoeffizienten mit anderen Größen der Gase können wir nach der kinetischen Theorie folgendermaßen finden. Wir denken uns die verschiedenen Gasschichten in der eben genannten Weise bewegt und fragen uns, welche Bewegungsgröße wird durch einen Quadratzentimeter einer durch das Gas gelegten horizontalen Ebene in der Sekunde von oben nach unten befördert? Wir nehmen wie bei der Berechnung des Druckes der Einfachheit halber an, daß die Bewegung der Molekeln nur nach drei senkrecht aufeinander liegenden Richtungen erfolgt. Zwei derselben legen wir in die Horizontalebene, die dritte senkrecht dazu. Nur die in letzterer Richtung sich bewegenden Molekeln werden die Horizontalebene passieren, also Bewegungsgröße von einer Schicht in die andere tragen können. Die Zahl der Molekeln, welche von oben nach unten durch die Flächeneinheit der Ebene in der Sekunde gehen, ist $\frac{1}{6}$ Nc, wobei wir wieder unter N die Zahl der Molekeln in der Volumseinheit, unter c ihre Geschwindigkeit verstehen. Wir nehmen an, daß außer der Wärmebewegung diese Molekeln im Mittel die Horizontalgeschwindigkeit jener Schicht besitzen, wo sie den letzten Zusammenstoß erfuhren. Dieser wird im Mittel in einer Höhe über unserer Ebene stattfinden, welche gleich der mittleren Weglänge λ ist. Hat in unserer Ebene das Gas die horizontale Geschwindigkeit v, so muß eine um λ höhere Schicht nach unserer früheren Annahme die Geschwindigkeit $v + \lambda$ haben. Die Bewegungsgröße einer von dort kommenden Molekel parallel zur Ebene ist daher $m(v + \lambda)$. Dies mit der Zahl $\frac{Nc}{6}$ multipliziert ergibt uns die gesamte Bewegungsgröße, welche von oben nach unten getragen wird. Das ist $\frac{1}{6} Nmc(v + \lambda)$. Nach derselben Ueberlegung finden wir, daß in derselben Zeit von unten nach oben die Bewegungsgröße $\frac{1}{6} Nmc(v - \lambda)$ getragen wird. Der Reibungskoeffizient η ist nun der Ueberschuß der von oben nach unten über die von unten nach oben getragene Bewegungsgröße. Es ist somit

$$\eta = \frac{1}{6} Nmc[(v + \lambda) - (v - \lambda)] =$$

$$\frac{1}{3} Nmc\lambda = \frac{1}{3} \varrho c\lambda, \qquad (3)$$

da ja $Nm = \varrho$ die Dichte des Gases bedeutet.

10. Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Gasdichte. Führen wir in

die Formel für den Reibungskoeffizienten den Wert der mittleren Weglänge nach Gleichung (2) ein, so ergibt dies

$$\eta = \frac{mc}{4\pi\sigma^2}. \quad (4)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist frei von der Zahl der Molekeln in der Volumseinheit, d. h. die innere Reibung eines Gases ist von seiner Dichte oder, was dasselbe ist, vom Druck unabhängig. Dieses überraschende von Maxwell gefundene Resultat stimmt innerhalb sehr großer Druckgrenzen mit der Erfahrung überein und wurde von der Theorie vorausgesagt.

11. Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur. Die Form der Gleichung (4) zeigt, daß der Reibungskoeffizient mit der Temperatur wachsen muß, da er ja der Geschwindigkeit c der Molekeln proportional ist. Wir wissen, daß c^2 proportional der absoluten Temperatur ist (vgl. Abschnitt 2). Es müßte somit die innere Reibung eines Gases proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur sein. Die Beobachtung zeigt nun tatsächlich ein Anwachsen der inneren Reibung mit der Temperatur, die Proportionalität mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur ist jedoch nicht erfüllt. Es zeigt sich vielmehr, daß im allgemeinen die innere Reibung rascher wächst als nach der $\frac{1}{2}$. Potenz der absoluten Temperatur. Bleiben wir bei unserer Herleitung, so wäre ein solches Verhalten nur möglich, wenn mit wachsender Temperatur der Durchmesser σ der Molekeln abnimmt. Diese Möglichkeit wäre vorhanden, wenn wir die Molekeln nicht als absolut starre Kugeln ansehen, so daß sie beim Stoß einander um so näher kommen, je größer ihre relative Geschwindigkeit ist. Man kann aber auch die Annahme vollkommen starrer Kugeln festhalten, wenn man ihnen außerdem noch Anziehungskräfte beilegt (vgl. Abschnitt 1), welche nur dann in Betracht kommen, wenn die Molekeln einander sehr nahe sind. Durch solche Anziehungskräfte wird die Zahl der Zusammenstöße vermehrt, die mittlere Weglänge also vermindert. Außerdem muß die Stoßzahl eine Funktion der Temperatur werden, da bei größerer Geschwindigkeit der Molekeln, d. h. bei höherer Temperatur die Anziehungskräfte nicht so in Betracht kommen werden als bei geringerer Geschwindigkeit. Unter diesem Gesichtspunkt haben Sutherland und Reinganum Formeln für die innere Reibung entwickelt, welche das tatsächliche Verhalten der Gase weitaus besser wiedergeben als die einfachere Gleichung (4).

12. Zahlenwert der mittleren Weglänge und der Stoßzahl. Die Gleichung (3) können wir in der Form $\lambda = \frac{3\eta}{\varrho c}$ schreiben. Den Reibungskoeffizienten können wir experimentell bestimmen (vgl. den Artikel „Flüssigkeitsbewegung"), desgleichen die Dichte ϱ eines Gases. Die Geschwindigkeit c haben wir berechnen gelernt. Es liegt somit die Möglichkeit vor, die Größe λ ihrem Zahlenwert nach anzugeben. Mit der Größe der mittleren Weglänge ist aber auch die Stoßzahl Z durch die Beziehung $Z = \frac{c}{\lambda}$ gegeben. Im folgenden seien einige diesbezügliche Resultate angegeben.

	Weglänge	Stoßzahl
Wasserstoff	0,00001855 cm	9480 Millionen
Sauerstoff	1059 „	4065 „
Stickstoff	959 „	4735 „
Kohlensäure	680 „	5510 „

Diese Zahlen beziehen sich auf den Druck einer Atmosphäre und die Temperatur 0° C.

13. Wärmeleitung. Die Wärmemenge, welche durch einen Würfel in der Sekunde hindurchwandert, dessen Kantenlänge 1 cm beträgt, wenn die zwei gegenüberliegenden Seitenflächen einen Temperaturunterschied von 1° C haben, nennt man die Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz, aus welcher der Würfel besteht (vgl. den Artikel „Wärmeleitung"). Haben wir einen Gaswürfel, so ist nach unserer Anschauung der Wärmetransport nichts anderes als ein Energietransport. Dieser Transport wird genau so wie bei der inneren Reibung die Uebertragung der Bewegungsgröße durch die Bewegung der Molekeln besorgt. Jene Molekeln, welche aus wärmeren in kältere Schichten kommen, haben die größere kinetische Energie, die sie zum Teil durch die Zusammenstöße an die kälteren Schichten abgeben. Jene Molekeln, die von kälteren in wärmere Schichten fliegen, werden dort Wärme empfangen, der warmen Schicht also Energie entziehen. Wir können auf diesen Vorgang sämtliche Ueberlegungen anwenden, die wir bei der Ableitung des Reibungskoeffizienten gebrauchten. Wir denken uns in den einzelnen horizontalen Schichten eines Gases die Temperatur konstant. Die Temperaturänderung findet also nur in vertikaler Richtung statt. Für je 1 cm Erhöhung soll die Temperatur um 1° C zunehmen. In einer bestimmten Schicht sei die Geschwindigkeit der Molekeln c, die Temperatur sei t. Die von oben kommenden Molekeln werden ihren letzten Zusammenstoß im Mittel in der Schicht von der Temperatur $t + \lambda$ erhalten haben, und wenn γ die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen ist, wird eine Molekel den Wärmeinhalt $m\gamma(t + \lambda)$ besitzen. Die

Wärmemenge, welche daher in der Sekunde durch die Flächeneinheit der Horizontalebene von den Molekeln getragen wird, ist $\frac{1}{6}$ Nmcγ (t + λ) (vgl. Abschnitt 9). Desgleichen wird von unten nach oben die Wärmemenge $\frac{1}{6}$ Nmcγ (t — λ) befördert. Der Ueberschuß der Wärme, welcher von oben nach unten gebracht wird, d. i. die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases ist somit

$$k = \frac{1}{3} Nmc\lambda\gamma = \frac{1}{3} \varrho c\lambda\gamma = \eta\gamma.$$

Wir erkennen daraus einen merkwürdig einfachen Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung der Gase, der ohne die kinetische Theorie wohl kaum zu begreifen wäre. Allerdings zeigen die Beobachtungen, daß die einfache Beziehung $k = \eta\gamma$ nicht genau den Tatsachen entspricht. Immerhin genügt nach O. E. Meyers Zusammenstellung für sehr viele Beobachtungen die Gleichung $k = 1{\cdot}6\eta\gamma$, so daß tatsächlich alles, was wir vom Reibungskoeffizienten aussagen konnten, auf die Wärmeleitung übertragen werden kann. Es ist also die Wärmeleitung unabhängig vom Druck des Gases, sie wächst mit der Temperatur analog dem Reibungskoeffizienten und kann benützt werden zur Berechnung der mittleren Weglänge und Stoßzahl, die der Größenordnung nach mit den Werten, welche die innere Reibung liefert, übereinstimmen müssen.

14. **Gasdiffusion.** Wir denken uns ein vertikales zylindrisches Rohr. Sein Querschnitt sei 1 cm², unten sei ein schwereres Gas, oben ein leichteres. Diese wandern gegeneinander (vgl. den Artikel „Osmotische Theorie“). Es sei die Gasverteilung so, daß die Zahl der Molekeln des leichteren Gases von oben nach unten in gleichen Abständen um gleich viel und zwar per Längeneinheit um α abnimmt. Es muß dann wegen der Gleichheit des Drucks im ganzen Gefäß die Zahl der Molekeln des schwereren Gases ebenfalls aber in der Richtung von unten nach oben auf jedem Zentimeter um α Molekeln abnehmen. Die Bewegung der Gasmolekeln werde wiederum in drei aufeinander senkrecht stehende Richtungen zerlegt. In einem bestimmten Querschnitt des Rohrs sei die Zahl der Molekeln in der Volumseinheit für das leichtere Gas N_1, die Geschwindigkeit c_1, die mittlere Weglänge λ_1. Die analogen Größen des schwereren Gases seien N_2, c_2 und λ_2. Die Zahl der Molekeln des leichteren Gases, welche von oben nach unten die Horizontalebene durchfliegen, kommen im Mittel aus der Höhe λ_1 über dieser Ebene. Daselbst herrscht die Konzentration (Zahl der Molekeln in der Volumseinheit) $N_1 + \alpha\lambda_1$. Es werden daher in der Sekunde $\frac{1}{6}(N_1 + \alpha\lambda_1)c_1$ Molekeln die Ebene von oben nach unten und analog $\frac{1}{6}(N_1 - \alpha\lambda_1)c_1$ Molekeln von unten nach oben passieren (vgl. Abschnitt 9). Der Ueberschuß der nach abwärts wandernden Molekeln ist also $\frac{1}{3}\alpha\lambda_1 c_1$. In gleicher Weise finden wir für die Zahl der nach aufwärts gehenden Molekeln des zweiten Gases die Größe $\frac{1}{3}\alpha\lambda_2 c_2$. Diese zwei Zahlen werden im allgemeinen voneinander verschieden sein. Ist z. B. $\lambda_1 c_1 > \lambda_2 c_2$, so werden im ganzen $\frac{1}{3}\alpha(\lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2)$ Molekeln in der Sekunde nach abwärts wandern, was eine Erhöhung des Druckes zur Folge hat. Diese Druckerhöhung wird aber sofort dadurch ausgeglichen werden, daß von dem ganzen Gasgemisch ebensoviel Molekeln nach aufwärts geschoben werden. In unserer Ebene sind die Konzentrationen N_1 und N_2, die Gesamtzahl der Molekeln in der Volumseinheit ist $N_1 + N_2 = N$. Von den $\frac{1}{3}\alpha(\lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2)$ Molekeln entfallen also $\frac{1}{3}\alpha(\lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2)\frac{N_1}{N}$ auf das erste und $\frac{1}{3}\alpha(\lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2)\frac{N_2}{N}$ auf das zweite Gas. Verteilen wir die wandernden Beträge auf die einzelnen Gase, so ergibt sich für die Anzahl der nach unten wandernden Molekeln des ersten Gases

$$\frac{1}{3}\alpha\lambda_1 c_1 - \frac{1}{3}\alpha(\lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2)\frac{N_1}{N} = \frac{1}{3}\alpha\lambda_1 c_1\left(1 - \frac{N_1}{N}\right) + \frac{1}{3}\alpha\lambda_2 c_2\frac{N_1}{N} = \frac{\alpha}{3N}(\lambda_1 c_1 N_2 + \lambda_2 c_2 N_1).$$

Die Größe

$$\delta = \frac{1}{3N}(\lambda_1 c_1 N_2 + \lambda_2 c_2 N_1) \qquad (5)$$

nennt man den Diffusionskoeffizienten der beiden Gase. Er ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit welcher sich die beiden Gase durchdringen, wenn $\alpha = 1$ wird, d. h. wenn wir ein ganz bestimmtes Konzentrationsgefälle im Gas haben.

15. **Abhängigkeit der Diffusion von Druck und Temperatur.** Da die mittlere Weglänge der Zahl der Molekeln in der Volumseinheit verkehrt proportional ist, so ist der Ausdruck $\lambda_1 c_1 N_2 + \lambda_2 c_2 N_1$ in

Gleichung (5) vom Volumen oder, was dasselbe bedeutet, vom Druck unabhängig, jedoch proportional der Geschwindigkeit der Molekeln oder proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur des Gases. Aus der Druckgleichung $p = \frac{Nmc^2}{3}$ folgt ferner $N = \frac{3p}{mc^2}$. Dem reziproken Wert davon ist ebenfalls der Diffusionskoeffizient proportional. Mithin ist dieser proportional dem Ausdruck $\frac{c^3}{p}$ oder proportional $\frac{T^{3/2}}{p}$. Es müßte somit der Diffusionskoeffizient der $^3/_2$.Potenz der absoluten Temperatur direkt und verkehrt proportional dem Druck sein. Letzteres hat sich tatsächlich aus der Beobachtung ergeben. Was jedoch die Abhängigkeit von der Temperatur anbelangt, so hat sich gezeigt, daß der Diffusionskoeffizient ungefähr proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur ist. Wie bei der inneren Reibung und Wärmeleitung stimmt die berechnete Abhängigkeit von der Temperatur mit der beobachteten nicht völlig überein. Die Ursache dafür kann in ähnlichen Umständen gesucht werden, wie wir sie bei der Betrachtung der inneren Reibung erwähnten.

16. Zusammenhang zwischen innerer Reibung. Wärmeleitung und Diffusion der Gase. Auf den engen Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung wurde bereits hingewiesen. In der Gleichung (5) können wir die mittlere Weglänge der Gase direkt durch ihre Reibungskoeffizienten oder auch durch die Wärmeleitungsfähigkeit ausdrücken. Wir erhalten so eine direkte Beziehung zwischen innerer Reibung und Diffusion bezüglich zwischen Wärmeleitung und Diffusion, so daß man den Diffusionskoeffizienten zweier Gase direkt aus den Reibungskoeffizienten der einzelnen Gase berechnen kann. Die so berechneten Diffusionskoeffizienten befinden sich in genügender Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

17. Größe der Molekeln. Loschmidtsche Zahl. Im Abschnitt 8 fanden wir für die mittlere Weglänge $\lambda = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$. Diese Gleichung läßt sich leicht auf die Form

$$\sigma = \frac{4}{3} N\pi\sigma^3\lambda \qquad (6)$$

bringen. Da wir unter σ den Durchmesser einer Molekel verstehen, so ist $\frac{1}{6}\pi\sigma^3$ das Volumen einer Molekel und $\frac{N\pi\sigma^3}{6} = v$ das Volumen sämtlicher Molekeln, welche in der Volumseinheit des Gases vorhanden sind. Nach Loschmidt ist v das kleinste Volumen, auf welches das Gas gebracht werden kann, und er nimmt an, daß dies im flüssigen Zustand angenähert erreicht sei. In der Gleichung $\sigma = 8v\lambda$, welche unmittelbar aus Gleichung (6) folgt, haben wir somit auf der rechten Seite der Messung zugängliche Größen, können somit den Durchmesser der Molekeln finden. Für viele Gase und Dämpfe hat sich ergeben, daß fast alle Molekeln der Größenordnung nach übereinstimmen, die etwa $\frac{1}{10^6}$ mm beträgt. Nach Loschmidt erhält man speziell für Wasser $\sigma = 44{,}10^{-9}$ cm, für Kohlensäure $114{,}10^{-9}$ cm. Die vielen Methoden, welche man später für die Berechnung der Größe der Molekeln fand, haben an diesen Zahlen keine wesentlichen Aenderungen zur Folge gehabt.

Eliminieren wir aus den obigen Gleichungen σ, so erhalten wir eine Gleichung zur Berechnung des N. Da alle Gase unter gleichem Druck bei gleicher Temperatur in der Volumseinheit dieselbe Anzahl von Molekeln haben, so gilt das auf einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur, z. B. 1 Atmosphäre und 0° C bezogene N für alle Gase. Man hat diese Größe die Loschmidtsche Zahl genannt. Gegenwärtig bezeichnet man rationeller häufig die Zahl der Molekeln in einem Mol des Gases mit diesem Namen. Diese Zahl gilt dann für jeden Körper und ist von allen Nebenbedingungen unabhängig. Sie ist nach den neuesten Forschungen etwa $6{,}10^{23}$.

18. Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten. Die von uns bisher gemachte Voraussetzung, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit c, trifft in Wirklichkeit nicht zu. Es können vielmehr die Molekeln infolge der Zusammenstöße die verschiedensten Geschwindigkeiten annehmen. Immer stellt sich jedoch für ein ruhendes Gas ein ganz bestimmter Verteilungszustand her, welcher von J. Cl. Maxwell gefunden wurde. Wegen Raummangels sei nur das Gesetz selbst angeführt, welches besagt: Enthält ein Gas n Molekeln, so ist die Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und c + dc besitzen

$$dZ = \frac{4n}{\sqrt{\pi}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

α ist dabei der Wert jener Geschwindigkeit, welche am häufigsten sich einstellt, also die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Für sehr kleine und sehr große Werte des c wird dZ relativ sehr klein. Man sieht, daß die Geschwindigkeiten unendlich und null unendlich selten sind. Die häufigsten Geschwindigkeiten liegen in der Nähe der

wahrscheinlichsten. Führen wir mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz die in den früheren Abschnitten gegebenen Rechnungen durch, so werden sie weitaus komplizierter, weichen jedoch in den Resultaten nicht wesentlich von den unserigen ab. So erhält man für die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln einen Wert, welcher etwa $\frac{12}{13}$ des von uns gefundenen ist. Die Formel für die mittlere Weglänge wird $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2}$, während wir $\lambda = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$ erhielten. Nun ist $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$, $\frac{3}{4} = 0{,}75$, was keinen großen Unterschied bedeutet. Aehnlich steht es mit den Formeln für die innere Reibung, Wärmeleitung usw.

19. Dissoziation der Gase. Wir haben im Abschnitt 6 erwähnt, daß wir zwischen ein- und mehratomigen Molekeln zu unterscheiden haben. Die Energie der mehratomigen Molekeln besteht zum großen Teil in innerer Energie, d. h. Energie der Rotation und der Bewegung der Atome gegen den Schwerpunkt der Molekel. Diese Energien wachsen proportional mit der absoluten Temperatur des Gases und ihre Verteilung über die einzelnen Molekeln wird durch das Maxwellsche Gesetz bedingt sein. Es wird also zeitweise Molekeln geben, welche eine sehr große innere Energie erreichen. Dadurch kann der Zusammenhalt der Atome dauernd gelöst werden, wir sagen: die Molekel dissoziiert. Da jede Molekel im Lauf der Zeit jede beliebige Geschwindigkeit annehmen kann, so werden in der Sekunde eine ganz bestimmte Anzahl von Molekeln dissoziieren. Würden sich die dissoziierten Bestandteile nicht wieder assoziieren können, so müßten sich im Laufe der Zeit sämtliche Molekeln in ihre Atome oder Teilmolekeln zerlegen. Die Beobachtung ergibt jedoch, daß bei Gasen, welche Dissoziation zeigen, der Grad derselben ein ganz bestimmter ist, welcher durch Druck und Temperatur bedingt ist. Dies erklärt sich so, daß die Teilmolekeln wieder zusammenstoßen und, falls sie dabei eine genügend kleine Energie besitzen, sich wieder zu einer ursprünglichen Molekel vereinigen werden. Ist die Zahl der in einer Sekunde dissoziierten Molekeln gleich der Zahl der sich neu bildenden, so bleibt der Zustand des Gases konstant auf einem bestimmten Dissoziationsgrad. Dieser wird mit der Temperatur steigen und mit wachsendem Druck abnehmen, da die Möglichkeit der Wiedervereinigung mit wachsender Stoßzahl ebenfalls wächst. Faßt man diese Ueberlegungen in mathematische Formeln, so ergibt sich völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Bemerkenswert ist dabei, daß nur unter Voraussetzung eines Verteilungsgesetzes für die Geschwindigkeiten Formeln für die Dissoziation gewonnen werden können, was ganz unmöglich wäre, wollte man allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit zuschreiben.

20. Ideale und wirkliche Gase, van der Waalssche Zustandsgleichung. Alle Gase befolgen nur annähernd das Boyle-Charlessche Gesetz. Man pflegt daher ein Gas, dessen Zustand genau durch dieses Gesetz charakterisiert wäre, ein ideales Gas zu nennen. Nach dem Boyle-Charlesschen Gesetz müßte sowohl mit zunehmendem Druck als auch mit abnehmender Temperatur das Volumen des Gases unendlich klein werden. In Wirklichkeit kann man jedoch jedes Gas nur bis zu einer gewissen Grenze des Volumens komprimieren. Bei der Annahme, die Molekeln seien Kugeln von ganz bestimmter Größe, leuchtet dieses Verhalten des Gases ohne weiteres ein, indem wir dann das Volumen nur so weit verringern können, bis sich alle Molekeln vollkommen berühren. Unter dieses Volumen können wir nicht herabgehen. Wir können auch so sagen, daß der Bewegung einer Molekel nicht der ganze Gefäßraum zur Verfügung steht, sondern ein kleinerer, so daß wir für das Volumen v des Gefäßes ein kleineres etwa v — b in die Zustandsgleichung einführen müssen, wobei wir in erster Annäherung b als konstant ansehen können. Zur Erklärung des flüssigen Zustandes (vgl. Abschnitt 1) mußten wir annehmen, daß die Molekeln Anziehungskräfte aufeinander ausüben. Diese werden den äußeren Druck erhöhen, da sie ja das Gas zu komprimieren suchen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Druckerhöhung verkehrt proportional dem Quadrat des Volumens gesetzt werden kann, so daß wir in die Zustandsgleichung anstatt des Druckes p ein Glied von der Form $p + \frac{a}{v^2}$ mit Vorteil einführen können. Danach läßt das Boyle-Charlessche Gesetz sich verwandeln in

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Diese Zustandsgleichung rührt von van der Waals her. Er hat gezeigt, daß sie ohne große Abweichungen auf die Gase bis zu deren Verflüssigung angewendet werden kann. Sie zeichnet sich durch Einfachheit aus, da sie gegenüber der Zustandsgleichung für ideale Gase nur die zwei Konstanten a und b mehr enthält.

21. Kritisches Volumen, kritischer Druck, kritische Temperatur, reduzierte Zustandsgleichung. Nach fallenden Po-

tenzen von v geordnet ergibt die van der Waalssche Gleichung für v eine Gleichung 3. Grades. Eine solche hat entweder drei reelle Wurzeln oder nur eine. Bei genügend tiefer Temperatur treten drei Wurzeln auf. Die kleinste und größte Wurzel stellen das Volumen des vollständig flüssigen bezüglich des vollständig dampfförmigen Zustandes dar. Die mittlere Wurzel hat keine praktische Bedeutung, da sie einem labilen, nicht realisierbaren Zustand entspricht. Bei wachsender Temperatur nähern sich die Werte dieser Wurzeln, bis sie bei einer ganz bestimmten Temperatur alle drei denselben Wert annehmen. Das Volumen wird für diesen Fall $v_1 = 3b$. Man nennt es das kritische Volumen des Gases und entsprechend die dazugehörigen Werte des Drucks und der Temperatur den kritischen Druck bezw. die kritische Temperatur. Für diese Größen erhält man die Beziehungen $p_1 = \frac{a}{27b^2}$ und $T_1 = \frac{8a}{27bR}$. Machen wir die kritischen Werte zur Einheit, d. h. setzen wir

$$v = \omega v_1 = 3b\omega,\ p = \pi p_1 = \frac{a}{27b^2}\pi,$$

$$T = \tau T_1 = \frac{8a}{27bR}\tau,$$

so verwandelt sich die Zustandsgleichung in die reduzierte Zustandsgleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau.$$

Diese stellt ohne Rücksicht auf die Natur des Körpers den gasförmigen und flüssigen Zustand dar. Auf die Folgerungen, welche aus ihr gezogen werden können, muß wegen Raummangels auf die Literatur verwiesen werden.

22. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf den flüssigen Zustand nennt man fälschlich die kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Mit Berücksichtigung der Anziehungskräfte sowie des Volumens der Molekeln erhalten wir nämlich, wie zuerst in strenger Weise Reinganum gezeigt hat, schon für verdünnte Gase eine viel kompliziertere Gleichung als die van der Waalssche, so daß vom Standpunkt der Theorie betrachtet es als ein reiner Zufall anzusehen ist, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung einen so großen Bereich darstellt, sie muß als eine empirische Gleichung angesehen werden. Um vom Standpunkt der Theorie dem flüssigen Zustand näher zu kommen, mußte man die Sache von einer ganz anderen Seite in Angriff nehmen. Eine Andeutung davon hat bereits Clausius in seiner ersten grundlegenden Abhandlung „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", gegeben. Er nimmt an, daß die Geschwindigkeiten der Molekeln nicht gleich sind, sondern sowohl nach oben als unten vom Mittelwert abweichen. Jene Molekeln, welche eine genügend große kinetische Energie haben, werden sich von der Oberfläche der Flüssigkeit losreißen. Fliegen in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln aus der Flüssigkeit in den Dampf als umgekehrt, so haben wir gesättigten Dampf vor uns, dessen Druck mit der Temperatur zunehmen muß, da mit wachsender Temperatur die Zahl der Molekeln, welche sich von der Flüssigkeitsoberfläche losreißen können, immer größer wird.

23. Verdampfungswärme, Druck des gesättigten Dampfes. Wie in der Theorie der Kapillarität gezeigt wird (vgl. den Artikel „Molekularkräfte"), müssen die Molekeln einer Flüssigkeit, wenn sie aus dem Inneren an die Oberfläche gebracht werden, eine Arbeit zur Ueberwindung der Anziehungskräfte der Molekeln leisten. Noch größer ist die Arbeit, welche geleistet werden muß, wenn man eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinneren in das Dampfinnere bringt. Ist diese a und n die Zahl der Molekeln in einem Gramm der Flüssigkeit, so ist na die Verdampfungswärme der Flüssigkeit. Ist m die Masse einer Molekel, so ist $n = \frac{1}{m}$. Die Verdampfungswärme kann also auch durch $\frac{a}{m}$ ausgedrückt werden. Es läßt sich nun zeigen, daß auch für Flüssigkeiten das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten genau so wie für Gase gilt. Man erhält dies aus der Voraussetzung, daß im thermischen Gleichgewicht in der Sekunde ebensoviel Molekeln aus dem Dampf in die Flüssigkeit als umgekehrt fliegen müssen und daß die aus der Thermodynamik gewonnene Clapeyron-Clausiussche Gleichung (vgl. den Artikel „Energielehre") bestehen muß, welche die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Dampfdruck enthält. Wir gewinnen so für den Druck des gesättigten Dampfes die Gleichung

$$p = Pe^{-\frac{rM}{RT}},$$

wobei P den inneren Druck der Flüssigkeit, r die Verdampfungswärme, M das Molekulargewicht bedeutet. Es sei noch erwähnt, daß G. Jäger auf diesem Wege fortschreitend auch für die innere Reibung der Flüssigkeiten und die Größe der Flüssigkeitsmolekeln geeignete Formeln aufstellen konnte.

24. Lösungen, osmotischer Druck, Raoultsche Gesetze. Auch für ein Flüssig-

keitsgemisch gilt der Satz, daß die mittlere Energie einer Molekel eine konstante Größe ist. In einer Lösung muß somit die mittlere Energie einer Molekel der gelösten Substanz ebenso groß sein wie für eine Gasmolekel, woraus ohne weiteres folgt, daß in einer Zelle mit halbdurchlässiger Wand (vgl. den Artikel „Osmotische Theorie") der Druck des Lösungsmittels, d. i. der osmotische Druck, sich ebenso berechnen lassen muß wie der Druck eines Gases, daß also die Gesetze des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen mit den Gesetzen des Druckes idealer Gase übereinstimmen müssen. In einer verdünnten Lösung treten an Stelle der Molekeln des Lösungsmittels gleichviel Molekeln der gelösten Substanz. Kann letztere nicht in Dampfform übergehen, so muß zur Erhaltung des Gleichgewichts die Zahl der Molekeln im Dampf im selben Verhältnis wie in der Flüssigkeit kleiner werden. Da der Zahl der Molekeln der Druck des Dampfes proportional ist, muß $\frac{p-p'}{p}=\frac{n}{N}$ werden, wenn p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p′ jener der Lösung, n die Zahl der Mole gelöster Substanz in N Molen des Lösungsmittels ist. Für das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase müssen wir ebenfalls annehmen, daß gleich viel Molekeln in der Sekunde vom festen Körper zur Flüssigkeit als umgekehrt fliegen. Wird in der Flüssigkeit eine Substanz gelöst, so ist die Zahl der von der Flüssigkeit übergehenden Molekeln kleiner. Gleichgewicht kann aber durch Erniedrigung der Temperatur hergestellt werden, und man erhält so das Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.

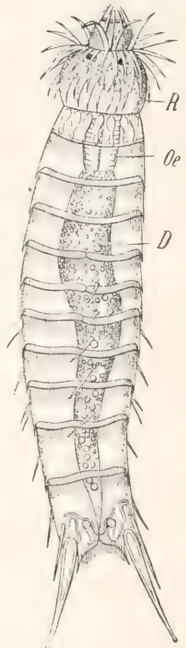
25. **Kinetische Theorie fester Körper.** Noch weniger als bei den Flüssigkeiten liegen feststehende Resultate der kinetischen Theorie der festen Körper vor. Allerdings haben wir eine weitgehende Anwendung der kinetischen Theorie auf feste Körper in der Elektronik, doch muß diesbezüglich auf andere Artikel verwiesen werden. Was die Dampfspannung fester Körper anbelangt, so läßt sich genau so wie im Abschnitt 23 für Flüssigkeiten eine analoge Formel entwickeln. Auch die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Ableitung des Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen führt uns bereits in das Gebiet der kinetischen Theorie fester Körper. Die Löslichkeit dürfte sich analog entwickeln lassen wie die Dampfspannung von Flüssigkeiten. Die weitaus größte Zahl von Problemen liegt jedoch wohl hauptsächlich wegen der Kompliziertheit der molekularen Vorgänge als auch der mathematischen Schwierigkeiten noch ungelöst vor uns.

Literatur. ***R. Clausius,*** *Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. Braunschweig 1889 bis 1891.* — ***O. E. Meyer,*** *Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. Breslau 1899.* — ***L. Boltzmann,*** *Vorlesungen über Gastheorie,* **2.** *Bd. Leipzig 1896 bis 1898.* — ***G. Jäger,*** *Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Braunschweig 1906.* — ***A. Byk,*** *Einführung in die kinetische Theorie der Gase. Leipzig und Berlin 1910.* — *Detailiertere Literaturangaben über Einzelabhandlungen finden sich in dem genannten Werk von* ***O. E. Meyer*** *sowie in* ***G. Jägers*** *Artikel über die kinetische Theorie der Gase in A. Winkelmann's Handbuch der Physik,* **3.** *Bd. Leipzig 1906.*

G. Jäger.

Kinorhyncha.

Die Kinorhyncha oder Echinoderiden sind mikroskopische Würmer, welche in ihrem Bau Beziehungen zu den Nematoden erkennen lassen. Ihr gestreckter Körper ist von einer kräftigen Cuticula umgeben und in eine Anzahl (11) Ringe gegliedert, welche mit Dornen bewehrt sind. Der Kopfabschnitt trägt kräftige Stachelkränze und kann rüsselartig aus- und eingestülpt werden; das Hinterende zeigt meist zwei lange Schwanzborsten. Auf die terminale Mundöffnung folgt ein muskulöser ganz nematodenartiger Schlund, dahinter ein gerader Magendarm, welcher durch einen am Hinterende gelegenen After ausmündet. Das Nervensystem besteht aus einem gangliösen Schlundring, von dem ein Bauchstrang mit segmental angeordneten Gangliengruppen nach hinten zieht. Sinnesorgane sind bisweilen in Gestalt von Augenflecken vorhanden. Nephridien sind — ganz abweichend von den Nematoden — als paarige bewimperte Schläuche entwickelt, welche am 8. Segment dorsal ausmünden. Auch die Geschlechtsorgane sind paarig und schlauchförmig angelegt; sie öffnen sich neben dem After nach außen. Die Geschlechter sind getrennt.



Echinoderes Dujardinii. Nach Gref. R rüsselartiges Vorderende, ausgestülpt. Oe Oesophagus. D Darm.

Die Kinorhynchen mit der Hauptgattung Echinoderes bewohnen ausschließlich das Meer, wo sie im Schlamme oder zwischen den Algen kriechend, ein recht verstecktes Leben führen.

Literatur. ***W. Reinhard,*** *Kinorhyncha (Echinoderes). Ihr anatomischer Bau und ihre Stellung im System. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, Bd. 45 (1882), S. 401 bis 462.* — ***C. Zelinka.*** *Ueber die Organisation von Echinoderes. Verhandl. Deutsch. Zool. Gesellsch., 1894.* — ***A. Schepotieff,*** *Die Echinoderiden. Zeitschr. f. wiss. Zoologie. Bd. 88 (1907), S. 291 bis 326.*

R. Lauterborn.

Kircher

Athanasius.

Geboren am 2. Mai 1602 in Geisa bei Fulda, gestorben am 30. Oktober 1680 in Rom. Er trat 1618 in den Jesuitenorden, bekleidete dann eine Professur für Mathematik, Philosophie und orientalische Sprachen in Würzburg, flüchtete aber vor den Unruhen des 30jährigen Krieges nach Avignon. 1636 begleitete er den Kardinal Friedrich von Sachsen auf einer Reise nach Malta und Sizilien, und wurde später Lehrer für Mathematik und Hebräisch in Rom. Kircher unternahm magnetische und optische Untersuchungen, hat auch archäologische Schriften hinterlassen. Er konstruierte das erste Quecksilberthermometer und ist der Erfinder der Laterna magica.

E. Drude.

Kirchhoff

Gustav Robert.

Geboren am 12. März 1824 in Königsberg i. Pr., gestorben am 17. Oktober 1887 in Berlin. Er studierte seit 1842 Mathematik und Physik in Königsberg, promovierte dort 1847, habilitierte sich 1848 in Berlin, wurde 1850 Extraordinarius der Physik in Berlin, 1854 Ordinarius in Heidelberg, wohin Bunsen ihn zog, 1875 in Berlin. Kirchhoffs Arbeiten liegen vorwiegend auf dem Gebiet der theoretischen Physik. Seine Arbeiten über die Theorie der elektrischen Ströme führten ihn zu den Gesetzen der Stromverzweigung (Kirchhoffsche Gesetze). Von weittragendster Bedeutung für die Wärmelehre wurde seine Formulierung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie, die er 1858 veröffentlichte. Ein Jahr später entdeckte er mit Bunsen die Spektralanalyse. Die theoretischen Erörterungen, die er im Anschluß daran durchführte, brachten das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz und schufen die Grundlagen, auf denen sich die moderne Theorie der Temperaturstrahlung aufgebaut hat.

Literatur. ***Boltzmann,*** *Gustav Robert Kirchhoff. Leipzig 1888.* — ***F. Pockels,*** *Gustav Robert Kirchhoff. Heidelberg 1903.*

E. Drude.

Klang.

1. Definition. Die Empfindung[1]) eines Klanges wird durch schnelle periodische Bewegungen der tönenden Körper hervorgebracht, die eines Geräusches durch nicht periodische Bewegungen (Helmholtz). Klänge können sich unterscheiden a) durch ihre Stärke; diese ist abhängig von der Schwingungsweite (Amplitude) des tönenden Körpers, b) durch ihre Tonhöhe; sie wird durch die Schwingungszahl bestimmt, c) durch ihre Klangfarbe; für diese ist die Schwingungsform maßgebend.

Je größere Schwingungen eine Saite macht, um so stärker ist ihr Klang, je schneller sie schwingt, um so höher ist er. Bei gleicher Tonhöhe unterscheidet sich der Klang der Saite von dem eines anderen Instrumentes oder der menschlichen Stimme durch seine Klangfarbe.

2. Die harmonische Schwingungsbewegung. Von allen geradlinigen periodischen Bewegungen eines Punktes ist die pendelförmige Schwingung die einfachste, weil nur bei ihr sich die Geschwindigkeit stetig und ohne Sprung ändert. Man kann sich diese Schwingung, die man auch harmonische Schwingung nennt, als Projektion einer gleichförmigen Kreisbewegung auf einen Durchmesser entstanden denken (Fig. 1).

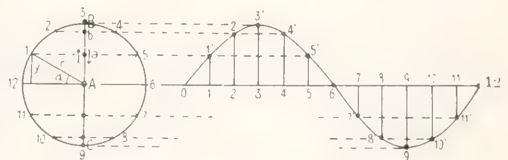


Fig. 1.

Eine ganze Schwingungsperiode wird demnach durch den Weg ABACA, einem Kreisumlauf entsprechend, dargestellt. Die jeweiligen Längen Aa, Ab usw. sind dann

[1]) Zur Anatomie des Gehörorganes vgl. die Artikel „Sinnesorgane“.

die Schwingungsweiten oder Elongationen des Punktes; die in Sekunden gezählte Zeit, die zu einer ganzen Schwingung erforderlich ist, heißt Schwingungszeit, ihr Reziprokes die Schwingungsdauer. Will man die Schwingung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit graphisch darstellen, so teilt man eine horizontale Linie in gleiche Strecken, welche den gleichen Zeitabschnitten 0 bis 1, 1 bis 2, 2 bis 3 usw. entsprechen. Auf den Endpunkten der Strecken errichtet man Lote von der Länge der jeweilig von dem Punkte erreichten Elongation. Durch Verbindung der Endpunkte 1′, 2′ usf. erhält man also eine Kurve der zu jedem Zeitpunkt zugehörigen Schwingungsweiten. Der Wert bis auf das Vorzeichen die gleiche ist, als algebraische Summe der Einzelbewegungen. Figur 2a, b, c zeigt die Zusammensetzungen zweier Sinusschwingungen gleicher Periode. Die resultierende Kurve ist stark gezeichnet. Bei 2a sind die Phasen gleich, d. h. beide Schwingungen erreichen zur gleichen Zeit ihre größte Elongation und gehen zur gleichen Zeit durch die Ruhelage. Bei 2b sind die Phasen entgegengesetzt. Ihre Differenz beträgt eine halbe Periode. Falls die Amplituden gleich groß sind, heben beide Schwingungen sich auf.

Bei 2c ist die „Phasendifferenz“ willkürlich gewählt. Die Figuren zeigen, daß die resultierende Schwingung wieder peri-

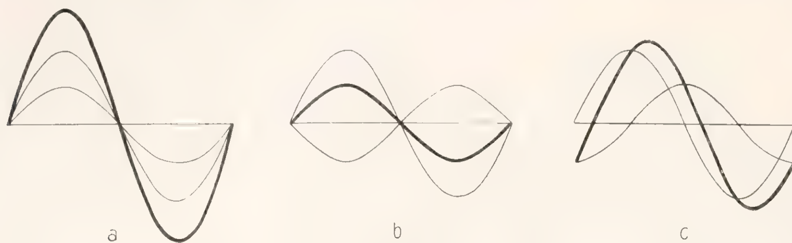


Fig. 2.

jeder Elongation ist geometrisch sofort definiert: $A a = y = r \sin \alpha$, wo r den Radius des Kreises (zugleich die größte Elongation, die Amplitude) bezeichnet und α den Winkel gegen die Horizontale. Wegen dieser Sinusfunktion heißt die Kurve eine Sinuskurve, die Schwingungen Sinusschwingungen. Die Sinuskurve ist also die graphische Darstellung der einfachen harmonischen Bewegung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit.

Man erhält eine solche Sinuskurve beispielsweise, wenn man eine schwingende, mit einer Spitze versehene Stimmgabel über ein berußtes Papier gleichmäßig entlang zieht. Die Kurve entspricht dann der pendelnden Bewegung des Endpunktes der Spitze.

Die Lage des Punktes in seiner Zuordnung zu einer bestimmten Zeit nennt man seine Phase (vgl den Artikel „Schwingende Bewegung“).

3. Zusammensetzung und Zerlegung von Schwingungen. Nach dem Gesetz des Parallelogramms der Kräfte setzen sich mehrere einfache Bewegungen zu einer gemeinsamen Bewegung zusammen. Dabei ist es nicht notwendig, daß sie den gleichen Anfangspunkt haben oder, präziser ausgedrückt, daß die Phasen gleich sind. Wenn also auf den gleichen Punkt (sei es nun ein Luftteilchen oder etwa ein Punkt einer schwingenden Saite) mehrere periodische Kräfte wirksam sind, so ergibt sich die resultierende Bewegung als geometrische oder, da im allgemeinen die Bewegungsrichtung odisch ist, daß sie aber ganz verschieden ausfällt je nach der Phasendifferenz. Die Dauer der Periode bleibt dadurch unverändert.

Die gleichen Regeln gelten, wenn die zweite Schwingung ein ganzzahliges Vielfaches der ersten ist. Fehlt diese Beziehung, so läßt sich berechnen oder wiederum durch Zeichnung erweisen, daß abwechselnd eine Steigerung und eine Herabsetzung der Bewegung eintritt. Haben zwei Schwingungen nahezu die gleiche Periode, so tritt die Erscheinung besonders deutlich hervor (Schwebung. Vgl. den Artikel „Schall“ unter 12b). Das Gesetz der Zusammensetzung bleibt auch gültig, wenn auf den schwingenden Punkt eine beliebige Zahl periodischer Kräfte wirkt. Vorausgesetzt, daß diese Perioden alle in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, kann die resultierende Kurve dabei eine ganz beliebige Gestalt erhalten.

Ein von Fourier aufgestelltes Theorem (s. dieses) lehrt, daß man umgekehrt auch jede beliebige Linie in eine Reihe von Sinuskurven zerlegen kann deren Perioden in dem Verhältnis 1:2:3:4 usw. stehen. Aufgabe der Rechnung ist es dann, ihre Phasendifferenzen sowie die Größe der einzelnen Amplituden zu bestimmen.

4. Klangform. Zu einer genauen Untersuchung der Schwingungsvorgänge eignen sich besonders graphische Methoden. Oben wurde die Aufzeichnung einer Stimmgabelschwingung erwähnt. Zunächst kann man ebensogut den schwingenden Körper fest-

halten und die berußte Platte bewegen. Ferner läßt sich statt einer Platte eine rotierende Trommel verwenden, welche durch Schraubenführung während der Rotation seitlich verschoben wird. Läßt man die Schallwellen durch einen Trichter auf eine Membran fallen, so zeichnet ein mit dieser verbundener Stift die Schwingungen auf eine berußte Trommel (Phontaktograph). Ersetzt man die Membran durch eine Glimmerplatte, die Rußtrommel durch eine Wachswalze, so prägt sich die Form der Luftwellen in diese ein (Phonograph). Die so entstandenen Kurven wurden von Meißner zeichnerisch, von Hermann photographisch reproduziert und dann rechnerisch nach dem Fourierschen Satze ausgewertet, d. h. in ihre Grund- und Oberschwingungen zerlegt. Gegen diese Form der Klanganalyse ist als Einwand erhoben worden, daß die Eigenschwingungen der Platte Resonanzgebiete vortäuschen können, welche das untersuchte Instrument nicht besitzt (Goldhammer). Die empfindlichste Membran ist das Seifenhäutchen. In dem Weißschen Phonoskop übertragen sich dessen Schwingungen auf einen ganz leichten Glashebel. Die Bewegungen des Hebels werden durch einen gegen ihn gekreuzten engen Spalt mikroskopisch photographiert.

Für die Aufnahme der Schwingungen kann man auch den elektrischen Strom benutzen. Man beobachtet dann mit dem Mikrophon und läßt dessen Stromschwankungen durch einen Oszillographen (Dudell), d. h. ein Galvanometer mit äußerst kurzer eigener Schwingungsdauer sich photographisch aufzeichnen.



Fig. 3. Buchstabe o als Telephonstrom mit Siemens-Blondelschem Oszillographen aufgenommen von Béla Gáti.

Als rein optische Methode ist vor allem die Verwendung von kleinen Spiegelchen zu nennen, welche an dem schwingenden Körper angeheftet werden und durch Reflexion eines Lichtstrahles auf weißer Fläche einen schwingenden leuchtenden Punkt erzeugen. Zu weiterer Untersuchung läßt man den Lichtstrahl auf einen rotierenden Spiegel fallen, der das Bild auseinander zieht. Ohne Schwingung zeigt das reflektierte Bild dann ein schmales gerades Lichtband. Bei Bewegung verwandelt sich die gerade Linie sofort in eine Schwingungskurve. Die Figur 4 zeigt das Schema eines solchen besonders verfeinerten Aufbaues nach Martens. Hierbei sind zwei kleine Spiegel benutzt und diese stehen senkrecht auf der schwingenden Membran.

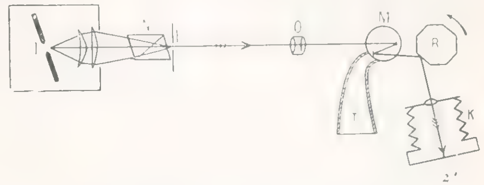


Fig. 4. Schallschwingungen in Luft mit rotierendem Spiegel nach F. F. Martens. l Lichtbogen, N Nichol, l′ Diaphragma, O Objektiv, M Membran, T Tubus, R rotierender Spiegel, K Kamera, l″ Bild von l′.

Zu den optischen Methoden gehört ferner die Verwendung der manometrischen Flammen (König). Diese dienen namentlich zur Untersuchung der Schwingungsbewegung, welche im Innern der verschiedenen Instrumente besteht, werden aber auch für Schallwellen in Luft benutzt (Abbildung s. bei Artikel „Schall" unter 6bα). Ein kleiner Hohlraum ist auf einer Seite mit einer dünnen Membran abgeschlossen. Durch den Hohlraum wird ein schwacher Gasstrom geleitet, welcher beim Austreten aus einer aufgesetzten engen Düse mit kleiner Flamme brennt. Je kleiner der Hohlraum und je größer die Fläche der Membran, um so leichter reagiert die Flamme auf kleine Druckschwankungen an der Außenseite der Membran. Eine Verbesserung besteht in der Verwendung einer Azetylenflamme, weil deren Licht so hell ist, daß die schnellen Bewegungen der Flamme nicht nur im rotierenden Spiegel leichter wahrgenommen werden, sondern sogar photographiert werden können. Statt der photographischen Registrierung ist von Marbe eine Rußmethode verwendet worden, bei welcher die Flamme auf einem durch sie hindurchgeführten Papierstreifen entsprechend den Druckschwankungen größere oder kleinere Rußringe erzeugt. Für das Studium der einzelnen Bewegungszustände der Flamme wurde neuerdings von Marbe und Seddig eine stroboskopische Methode angegeben. Eine rotierende geschlitzte Scheibe erhält eine solche Umlaufszeit, daß durch die Schlitze die Flamme immer in der gleichen Schwingungsphase erscheint und die einzelnen Lichteindrücke sich addieren. Dadurch wird eine photographische Aufnahme auf ruhender Platte ermöglicht.

Als beste optische Methode zur Aufnahme von Luftdruckschwankungen darf wohl die Benutzung der optischen Interferenz zwischen zwei Lichtstrahlen bezeichnet werden, weil sie frei von jeder Massenträgheit ist (Töpler, Boltzmann, Raps). Es werden dabei zwei Strahlen zur Interferenz gebracht, von

denen der eine durch ruhende, der andere durch tönende Luft geleitet war.

Schließlich ist die akustische Methode der Resonatoren zu nennen, die wir Helmholtz verdanken (vgl. 11b des Artikels „Schall"). Die Resonatoren als Klangkörper, welche nur auf einen einzelnen Ton abgestimmt sind, ermöglichen, dieselben auch aus der größeren Tonmasse eines Klanges herauszuhören.

Die ersten Untersuchungen über die gleich zu besprechende Klangfarbe wurden von Helmholtz gemacht, der sich dabei der Resonatoren bediente. Für die späteren Arbeiten, welche sich spezieller mit der Form der Schwingungen befaßten, hat sich der Phonograph in seinen verschiedenen Ausführungen (z. B. der Sprachzeichner von Hensen) besonders bewährt. Mit solchen Instrumenten konnte man auch die Untersuchungen über den Einfluß der Phasendifferenz zweier Schwingungen auf den Zusammenklang erfolgreich durchführen (Hermann). Für diese Aufgabe fanden auch andere Instrumente Verwendung, z. B. die elektromagnetische Sirene, bei welcher durch Induktion in Spulen zwei sinusförmige Telephonströme in beliebiger Phasendifferenz erzeugt werden (Lindig). Es sei gleich hier angefügt, daß ein Einfluß der Phasendifferenz auf die Eigenart des Klanges nicht vorhanden ist, daß vielmehr das Ohr die Einzelschwingungen ohne Rücksicht auf ihre gegenseitige Verschiebung empfindet.

5. Resonatoren. In Ergänzung des gleichlautenden Abschnittes 11b im Artikel „Schall" sind zum Verständnis der Klangerscheinungen (namentlich von Abschnitt 10 dieses Artikels) noch einige Zusätze erforderlich.

An einem Resonator zeigen sich wesentlich verschiedene Eigenschaften, je nach der Schärfe der Resonanz. So wird eine Stimmgabel auf Resonanzkasten nur durch genau gleiche Schwingungen zum Mittönen angeregt, sie tönt dann aber noch längere Zeit weiter; sie hat eine lange Abklingzeit oder ist, wie man sagt, schwach gedämpft. Schwache Dämpfung entspricht also scharfer Resonanz. Eine Telephonplatte dagegen nimmt jede Schallschwingung auf, auch wenn sie von ihrem Eigenton weit entfernt ist, sie hat also eine geringe Resonanzschärfe Zugleich aber kommt sie schnell wieder zur Ruhe; sie hat eine starke Dämpfung oder kurze Abklingungszeit.

Als Maß der Dämpfung setzt man die Zahl der Schwingungen, welche der Körper ausführt, während seine Amplitude von einem gewissen Anfangswert bis auf einen bestimmten Bruchteil derselben herabsinkt. Je weniger Schwingungen hierfür erforderlich sind, um so stärker ist die Dämpfung. Bei gleicher Abklingungszeit führt ein Körper mit geringer eigener Schwingungszahl weniger Schwingungen aus, ist also stärker gedämpft als ein Körper mit hohem Eigenton, welcher in der gleichen Zeit mehr Schwingungen gemacht hat. Nimmt man andererseits gleiche Dämpfung an, so ist die Abklingzeit des hohen Tones kürzer. Diese Tatsachen sind besonders von Wichtigkeit für die Resonanztheorie des Hörens (Abschnitt 10).

Zur Klanganalyse bedient man sich meist der Luftresonatoren. Je enger die Oeffnung zum Eintritt der Klangwelle, um so schärfer ist die Resonanz, um so größer aber auch die erregte „Resonanzintensität."

6. Klangumfang. Zur Kenntnis des Umfangs, innerhalb dessen sich die Klänge der menschlichen Stimme bei Chorgesang sowie der gebräuchlichsten Musikinstrumente bei Orchestergebrauch bewegen, mögen die folgenden Angaben dienen, welche der Instrumentenlehre von Gevaert entnommen sind. Auf den meisten Instrumenten erzielen Solisten einen etwas größeren Umfang.

Menschliche Stimme	Sopran	c_1—a_2
	Alt	g—e_2
	Tenor	c—a_1
	Bass	F—e_1
Saiteninstrumente mit Bogen gestrichen	Violine (g d_1 a_1 e_2)	g—a_3
	Bratsche (c g d_1 a_1)	c—d_3
	Violoncello (C G d a)	C—d_2
	Kontrabaß (E_1 A_1 D G)	E_1—a
gerissen	Harfe (46—47 Saiten)	Ces_2—fes_4
	Guitarre (E A d g h e)	E—d_3
	Mandoline (g d_1 a_1 e_2)	g—e_3
mit Klaviatur	Klavier	A_2—c_5
Holzblasinstrumente mit Aufschnitt	Große Flöte in C (D)	c_1—c_4
	Kleine Flöte	d_2—a_4
mit Zungen	Oboe	h—e_3
	Englisch Horn (Oboe in F)	e—a_2
	Fagott	B_1—b_1
	Klarinette in C	e—g

Blechinstrumente		
mit Auszug	Tenorposaune	E—b_1
mit Klappen	Bügelhorn in C	h—c_2
mit Ventilen	Ventilhorn (in F)	Fis—c_3
	Ventiltrompete in F	a—a_2
	Ventilkornett in B	b—g_2
	Kontrabaßtuba in C	G_1—c_1

7. Das Ohm-Helmholtzsche Gesetz. Es ist zuerst von G. S. Ohm behauptet und dann von Helmholtz durch viele Versuche gestützt worden, daß das menchliche Ohr nur eine einzige Schwingungsform aufzunehmen imstande ist, nämlich die Sinusschwingung. Empfängt das Ohr eine Schwingung anderer Art, so vollführt es gewissermaßen eine Fouriersche Analyse, d. h. es zerlegt die komplizierte Luftbewegung in seine konstituierenden einfachen Schwingungen und nimmt diese getrennt wahr (vgl. unter 10). Hierauf begründet Helmholtz eine neue Definition: Die Schallbewegung, welche einer Sinusschwingung entspricht, nennt er Ton, so daß also „Klang" die weitere Bezeichnung ist. Im allgemeinen sind in einem Klang mehrere „Teiltöne" oder „Partialtöne" enthalten. Der tiefste Teilton ist der Grundton, die höheren heißen Obertöne. Ihre Schwingungsdauer ist immer ein ganzzahliges Multiplum der Periode des Grundtons. Der siebente Partialton steht zum Grundton im Verhältnis 7:1, er fällt aus unserem Tonsystem heraus (vgl. unter 6a sowie 11c des Artikels Schall; in der letzteren Nummer ist auch auf die entgegengesetzte Theorie von Seebeck Bezug genommen).

8. Klangfarbe. 8a) Allgemeines. Die Eigenart eines Klanges, seine „Klangfarbe", wird bestimmt durch das stärkere oder schwächere Hervortreten einzelner Teiltöne (Helmholtz. Vgl. hierzu den Artikel „Gehörsinn").

Für die Art der Klangfarbe hat Helmholtz eine Stufenleiter aufgestellt, etwa folgender Art (Auerbach):

sanft	=	Grundton allein,
weich	=	Grundton mit den ersten Obertönen,
breit	=	Grundton mit vielen Obertönen,
scharf	=	Grundton mit hohen Obertönen,
voll	=	Grundton überwiegend,
leer	=	Grundton gegen die Obertöne zurücktretend (zuweilen auch für isolierten Grundton gebraucht),
näselnd	=	nur die ungeraden Partialtöne,
rauh	=	dissonante Obertöne, besonders tiefe,
schreiend	=	dissonante hohe Obertöne.

Es gibt auch Klänge mit unharmonischen Nebentönen, z. B. an Platten, Stäben, Glocken. Diese Nebentöne stehen nicht in ganzzahligem Verhältnis zum Grundton. Die entstehenden Schallschwingungen können also nicht zu den eigentlichen Klängen gerechnet werden, sie finden in der Musik auch nur ausnahmsweise Verwendung.

Klänge ganz ohne Teiltöne, d. h. also einfache reine Sinuswellen gibt es im allgemeinen nicht. Jedoch läßt sich durch schwache Anregung bei Stimmgabeln und bei flaschenartigen Hohlräumen (Resonatoren) die Dämpfung so weit treiben, daß die Obertöne unhörbar werden. Ganz auslöschen kann man sie mit Hilfe der Interferenz.

8b) Musikinstrumente. Ein Unterschied der Klangfarbe besteht nicht nur von Instrument zu Instrument, sondern auch bei dem gleichen Instrument, je nachdem es in tiefer oder hoher Tonlage und schwach oder kräftig zum Tönen gebracht wird. Die Bevorzugung gewisser Obertöne liegt also zum Teil in der Art der Tonerzeugung. Das ruckweise Anstreichen einer Saite läßt z. B. sehr hohe, das Ohr verletzende Obertöne hervortreten, während der gleichmäßige Strich des Virtuosen nur die ersten Obertöne zum Mitklingen bringt und daher weiche Klänge hervorruft. Andererseits wird die Amplitude bestimmter Obertöne durch die Resonanz des Instrumentes verstärkt. Nach Untersuchungen von Meißner ruft schon ein konisches Ansatzstück eine wesentliche Veränderung in der Intensitätsverteilung hervor. Mit der Verstärkung der Obertöne pflegt eine Schwächung der Amplitude des Grundtones zusammenzugehen, so daß unter Umständen die Amplitude des Grundtones hinter derjenigen des verstärkten Teiltones zurücksteht (vgl. Fig. 5).

Ueber die Art der Resonanzwirkung der Instrumente stehen sich zwei Anschauungen gegenüber. Nach Helmholtz verstärkt das Instrument bestimmte Obertöne, z. B. den dritten, so daß die Lage der Resonanz eine im Tonsystem mit dem angegebenen Ton wechselnde (eine relative) ist. Nach Hermann, Meißner u. a. ist das Resonanzgebiet ein absolutes, d. h. es ist durch die Gestalt des Instrumentes gegeben und liegt im Tonsystem fest. Es wird dann jeweilig derjenige Oberton verstärkt, welcher in die Nähe dieses Resonanztones („Formant" nach Hermann, der diese Bezeichnung zunächst für die Vokalbildung gewählt hat) fällt.

Die Untersuchungen beziehen sich insbesondere auf Blasinstrumente. Nachfolgende Figur 5 zeigt für den Ton a in den drei Oktaven eines Fagotts die im Tonsystem feststehende Verstärkung.

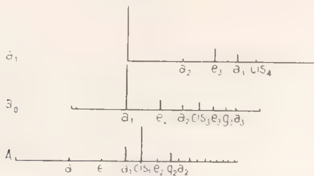


Fig. 5. Klanganalyse für ein Fagott nach Meißner (24 Obertöne).

Mit der Höhe des angegebenen Klanges verändert sich auch die Klangfarbe, entsprechend obiger Stufenleiter.

Herrmann-Goldap hat für eine Anzahl von Musikinstrumenten die Lage des Formanten und das Verhältnis der Amplituden von Grundton und Formant mit Hilfe des Phonographen ermittelt. Gegen diese Feststellungen wendet sich Köhler auf Grund von Aufnahmen, bei welchen auf das lebende Trommelfell selbst ein kleiner Spiegel geheftet war, der in der üblichen Weise zur Reflexion eines einfallenden Lichtstrahles diente. Die Kurvenformen verschiedener Töne des gleichen Instrumentes erwiesen sich dabei, gleiche Intensität der Klänge vorausgesetzt, als Modifikationen eines Grundtypus, welche durch den Ausfall der höchsten Komponenten bei steigender Grundtonhöhe hervorgerufen werden. Demnach blieben also die Verhältnisse der Partialamplituden konstant und die Helmholtzsche Klangfarbentheorie erschiene als der zutreffende Ausdruck der Verhältnisse, abgesehen von der Mitwirkung untergeordneter Faktoren. Die feststehenden Formanten müßte man dann als durch Eigenschwingung der Phonographenmembran vorgetäuscht ansehen.

Auf einem mittleren Wege wird man der Wahrheit wohl am nächsten kommen. Daß jedes Instrument ein ihm eigentümliches Resonanzgebiet besitzt, darf ohne weiteres angenommen werden. Dieses wird sich den Tönen des angeregten Klanges superponieren und die in sein Gebiet fallenden verstärken. Dabei könnte man doch mit Helmholtz das Verhältnis der auftretenden Obertöne als das eigentliche Charakteristikum des Instrumentenklanges ansehen.

8c) Vokale. Hier nahmen Helmholtz wie Hermann feststehende Resonanzgebiete an. Sie werden durch die Form der Mundhöhle bedingt.

Ueber die Art der Intonation besteht folgender Unterschied der Anschauungen zwischen Helmholtz und Hermann (vgl. den Artikel „Gehörsinn"). Helmholtz nimmt an und die neuesten Untersuchungen sprechen für seine Hypothese, daß die Vokale der menschlichen Stimme Töne membranöser Zungen, nämlich der Stimmbänder, sind, deren Ansatzrohr, die Mundhöhle, verschiedene Weite, Länge und Stimmung erhalten kann, so daß dadurch bald dieser, bald jener Teilton des Klanges verstärkt wird. Hermann dagegen glaubt, daß durch das periodische Oeffnen und Schließen der Stimmbänder ein ruckweises Anblasen der Mundhöhle wie eines Pfeifenkörpers erfolgt. Der Mundhöhlenton braucht dann nicht der harmonischen Tonreihe anzugehören. Vorgehaltene Stimmgabeln lehren die Tonhöhen kennen, auf welche die Mundhöhle jeweils abgestimmt ist. Folgende sind die Angaben von Helmholtz für das Gebiet der Resonanz:

Vokal	Ungefähre Tonhöhe
u	f
o	b_1
a	b_2
e	b_3
i	d_4

Einfache Töne (Stimmgabeln) aus diesen Gebieten klingen wie die entsprechenden Vokale.

Ergänzend seien auch hier die neuen Versuche von Köhler erwähnt, welche bestätigen, daß für jeden Vokal starke Teiltöne in ganz bestimmten Gebieten der Skala den Klang beherrschen, auf welchem Grundton man den Vokal auch singen oder sprechen mag. Für die Lage der Resonanzgebiete findet er, daß sie wenigstens für die vier ersten Vokale sich genau um eine Oktave unterscheiden, und weiter, daß beim Durchlaufen der Tonskala ein einfacher Ton jeweils den Charakter des Vokales annimmt, in dessen Oktave er fällt. Auch einige Konsonanten lassen sich vielleicht einbeziehen, so m mit der nächst tieferen und s mit der nächst höheren Oktave und es ergeben sich als neue Vokaltonreihe angenähert die Töne:

m	n	o	a	e	i	s
C?	c	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5?

9. Kombinationstöne vgl. den Artikel „Schall" 12c.

10. Resonanztheorie des Hörens. Ausgehend von dem Auftreten von Schwebungen (vgl. unter 3, sowie den Artikel „Schall" unter 12b) hat Helmholtz eine Theorie der Konsonanz und Dissonanz aufgestellt (vgl. unter 12). Sie führt in das Gebiet derjenigen Erscheinungen, für welche man über die physiologische und psychologische Betätigung des Gehörorgans gewisse Voraussetzungen

machen muß. Ueber die Anatomie des Gehörorgans vgl. die Artikel „Sinnesorgane. Anatomie“ und „Sinnesorgane. Physiologie“. Die Resonanztheorie des Hörens nimmt an, daß sich in der Schnecke ein System von Resonatoren befindet, wahrscheinlich die Radialfasern der Basilarmembran, welches auf die verschiedenen Schwingungszahlen abgestimmt ist. Diese Hypothese bildet zugleich eine einfache Erklärung für das Ohmsche Gesetz. Auch schließt sie den Einfluß einer Phasenverschiebung auf den Klang von vornherein aus. Die einfachste Annahme ist, daß die Resonanzschärfe, die Stärke der Dämpfung der Ohrresonatoren, für alle Tonhöhen etwa die gleiche bleibt. Helmholtz berechnet, daß die Intensität des Mitschwingens bei einer Differenz der Tonhöhe um einen Halbton bereits auf den zehnten Teil gesunken ist. Da im allgemeinen der Zusammenklang zweier Töne nach dem Ohmschen Gesetz durch die Resonatoren in ihre Sonderschwingungen aufgelöst wird, so können Schwebungen im Ohr nur bestehen, wenn zwei Töne angegeben werden, welche in der Skala einander nahe genug sind, um dieselben Resonatoren gleichzeitig in Mitschwingungen zu versetzen. Solche Schwebungen bringen intermittierende Erregung gewisser Hörnervenfasern hervor und werden als „Rauhigkeit“ unangenehm empfunden, wie etwa das Flackern eines Lichtes von dem Auge. Wenn sich die beiden angegebenen Töne zu weit voneinander entfernen, werden die Schwingungen der von ihnen gemeinsam erregten Cortischen Organe zu schwach, als daß deren Schwebungen noch merklich empfunden werden könnten, vorausgesetzt, daß sich keine Obertöne und Kombinationstöne einmischen. Die empfundene Rauhigkeit hängt aber außer von der Zahl der Schwebungen auch von der Größe des Intervalles ab. Für gleiche Intervalle nimmt sie mit der Tonhöhe ab. Die Zunahme der Zahl der Schwebungen allein genügt nicht zur Erklärung. Also muß die Stärke der Schwebungen mit wachsender Höhenlage des Intervalles geringer werden. Daraus läßt sich folgern (Waetzmann), daß die höher abgestimmten Ohrresonatoren schwächer gedämpft sind als die mit tiefen Eigentönen. Denn je schwächer die Dämpfungen, um so kleiner sind die Amplituden der von beiden Primärtönen gleichzeitig erregten Ohrresonatoren, um so leiser also die Schwebungen. Die neue Annahme ist dann, daß nicht die Dämpfungen, sondern die Abklingungszeiten aller Ohrresonatoren angenähert die gleichen sind. Dafür sprechen vor allem die Trillerversuche. Die hohen Ohrresonatoren würden demnach viel weniger stark gedämpft, also schärfer abgestimmt sein.

11. Tonfarbe. Mit der Annahme einer schärferen Abstimmung der höheren Töne findet eine Eigenschaft der Töne ihre Erklärung, welche auf psychologischem Gebiet zu den von Helmholtz aufgestellten Unterschieden von Tonhöhe und Tonstärke einen neuen hinzufügt, die Tonfarbe (Stumpf). Wenn zwei einfache Töne in verschiedener Höhe angegeben werden, so unterscheiden sie sich objektiv durch ihre Schwingungszahl und ihre Amplitude, im Ohr dagegen auch noch durch die Zahl der Resonatoren, die sie anregen, falls die eben gemachte Voraussetzung richtig ist, daß die Ohrresonatoren in der Höhe schärfer abgestimmt sind. Mit der schärferen Resonanz hängt außerdem eine größere Intensität der Schwingung zusammen (vgl. unter 6). Einfache Töne müssen also entsprechend der größeren Erregungsbreite in der Tiefe auch anders klingen. Dieser Unterschied ist mehrfach festgestellt worden und Stumpf hat für ihn die Bezeichnung „Tonfarbe“ eingeführt. Die obige Erklärung rührt von Waetzmann her, welcher die Namen: Breite, Umfang, Fülle für zutreffender hält. Stumpf begreift allerdings in dem Wort Tonfarbe zugleich die anderen Toneigenschaften, nämlich die Stärke und die Höhe, mit ein. Statt Höhe sagt er Helligkeit, weil er wiederum die Wirkung auf das Ohr beobachtet und für die hohen Töne (infolge der schärferen Resonanz) eine dünne oder spitze Empfindung, für tiefe Töne eine dumpfe oder dunkle feststellt.

Macht man nicht mit Waetzmann den Schritt von der Gleichheit der Dämpfung zur Gleichheit der Abklingungszeit, so bleibt der Begriff der Tonfarbe dem Physiker unverständlich. Er wird daher auch zum Teil vollständig abgelehnt (Auerbach).

12. Konsonanz und Dissonanz. Helmholtz definiert: Konsonanz ist eine kontinuierliche, Dissonanz eine intermittierende Tonempfindung. Diese Definition ruht auf der Erscheinung der Schwebungen, welche bei Dissonanzen stark, bei Konsonanzen weniger stark oder gar nicht auftreten. Konsonanz ist somit das Minimum der durch Zahl und Stärke der auftretenden Schwebungen bedingten Rauhigkeit. Dabei handelt es sich natürlich um Schwebungen zwischen einem Partialton des einen und einem in der Nähe gelegenen Partialton des zweiten Klanges. Die Konsonanz ist um so vollkommener, je niedriger die Ordnungen der zusammenfallenden Teiltöne sind. Helmholtz hat sogar eine Rauhigkeitskurve gezeichnet, welche die Abnahme dieser Rauhigkeit für die einfachen Intervalle hervortreten läßt. Eine ähnliche Kurve stammt von Waetzmann, welcher die im Ohr auftretende subjektive Intensität der Partialtöne

an die Stelle der von Helmholtz benutzten objektiven Intensitäten setzt.

Diese negative Definition der Konsonanz ist etwas unbefriedigend. Stumpf hat eine positive Ergänzung hinzugefügt, die „Verschmelzung" gleichzeitiger Töne. Dieser Begriff liegt wiederum auf physiologischem Gebiet. Die Verschmelzung ist das Verknüpftsein zweier Empfindungsinhalte zu einem Ganzen. Man hat dabei anzunehmen, daß bei gleichzeitigem Erklingen zweier Töne, die ein einfaches Schwingungsverhältnis zueinander haben, im Gehirn zwei Prozesse stattfinden, die in einer engeren Verknüpfung miteinander stehen, als wenn weniger einfache Schwingungsverhältnisse vorliegen. Auch dann, sagt er, wenn wir die Töne als zwei erkennen und auseinander halten, bilden sie doch ein Ganzes in der Empfindung. Der Grad der Verschmelzung oder die Verschmelzungsstufe bestimmt die Güte der Konsonanz.

Literatur *ist ausführlich bei den Artikeln „Schall" und „Gehörsinn" angegeben. Hinzuzufügen ist noch* ***H. Gutzmann,*** *Physiologie der Stimme und Sprache. Braunschweig 1909 mit ausführlichem Verzeichnis der einschlägigen Literatur. Die phonophotographischen Untersuchungen* ***L. Hermanns*** *finden sich in Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. in den Bänden* 45, 47, 48, 53, 58, 59, 61, 83. *Ueber die Resonanztheorie, Kombinationstöne und weitere neuere Klangprobleme findet sich in dem a. a. O. zitierten Buch von* ***E. Waetzmann*** *eine Literaturzusammenstellung. — Im einzelnen wären etwa (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) noch folgende neuere Arbeiten hervorzuheben: Die Beschreibung der* ***F. F. Martens****schen Darstellung von Schwingungskurven (Fig. 4) in Verh. d. D. Physik. Ges.* 11, *63, 1903. Daselbst findet man auch einen einfachen Weg zur angenäherten Bestimmung der Koeffizienten der Fourierschen Reihe. Das* ***Weiss****sche Phonoskop ist beschrieben in Pflügers Arch.* 123, *341, 1908. Die Arbeit von* ***Herrmann-Goldap*** *über die Klangfarbe einiger Orchesterinstrumente: Festschrift für L. Hermann, Stuttgart 1908, auszugsweise Ann. d. Phys.* 23, *979, 1907. Die akustischen Untersuchungen von* ***W. Köhler****: Ztschr. f. Psychol.* 54, *285, 1909 und* 58, *59, 1910. Ueber die Theorie der Kombinationstöne findet man die neuen Ansätze* ***Cl. Schaefers,*** *Ann. d. Phys.* 33, *1216, 1910. Die neueste Arbeit über die objektive Existenz von Kombinationstönen von* ***E. Waetzmann und G. Mücke*** *steht in den Verh. d. D. Phys. Ges.* 15, *59, 1913.*

R. Wachsmuth.

Klaproth

Martin Heinrich.

Geboren am 1. Dezember 1743 in Wernigerode; gestorben am 1. Januar 1817 zu Berlin. Nach Besuch der Stadtschule in seiner Heimat trat er in Quedlinburg als Gehilfe in eine Apotheke ein und war danach in Hannover, Berlin und Danzig bis 1771 in gleicher Weise tätig. Nach Berlin zurückgekehrt wurde er Provisor der V. Roseschen Apotheke, die ihm 1780 als Eigentum übertragen wurde. Von da ab beschäftigte er sich viel mit selbständigen Untersuchungen, wurde Mitglied des Sanitätskollegiums (1782), der Akademie der Künste (1787) und der Akademie der Wissenschaften (1788). Seit 1787 war er Professor der Chemie an der königl. Artillerie-Akademie, an der er schon vorher Vorlesungen gehalten hatte. Bei der Gründung der Universität Berlin (1810) erhielt er dort die ordentliche Professur für Chemie.

Durch seine außerordentlich genauen analytischen Untersuchungen und Verbesserungen analytischer Methoden ist seine Name berühmt geworden. Er bewies zuerst, daß Kalkspat und Aragonit chemisch die gleiche Substanz seien, und bestimmte die richtige Zusammensetzung des Ultramarin; er war auch der Erste, der im Leucit das bis dahin nur in Pflanzen bekannte Kali in der anorganischen Natur nachgewiesen hat. Er unterwarf eine große Zahl bereits vorhandener Mineralanalysen einer genauen Prüfung und Durchsicht und entdeckte dabei 1789 die Zirkonerde und das Uran, 1803 gleichzeitig mit Berzelius das Cer; ferner bewies er endgültig die Eigentümlichkeit des Strontiums (1793), des Titans (1794) und des Tellurs (1798). Seine in verschiedenen Zeitschriften zerstreuten Abhandlungen sammelte Klaproth in einem fünfbändigen Werke, „Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper", 1795 bis 1810, das durch einen 6. Band, „Chemische Abhandlungen gemischten Inhalts" 1815 abgeschlossen wurde.

Literatur. ***Kopp,*** *Gesch. d. Chem. I u. IV. —* ***Poggendorff,*** *Biogr.-lit. Handwörterbuch I 1266. — Allg. Deutsche Biogr. 16,60.*

K. Spangenberg.

Klastische Gesteine.

Klastische Gesteine = Trümmergesteine oder mechanische Sedimente. Aus Bruchstücken anderer Gesteine entstandene Sedimente (vgl. den Artikel „Gesteinseinteilung").

Kleist

Ewald Georg von.

Geboren um das Jahr 1700 als Sohn eines Gutsbesitzers in Hinterpommern, gestorben am 11. Dezember 1748, wahrscheinlich in Köslin. Er studierte in Leiden, war von 1722—1747 Domdechant in Kammin auf der Insel Wollin, Hinterpommern, dann Präsident des Königlichen Hof-

gerichts zu Köslin. Er erfand 1745 die „Kleistische Flasche", teilte seine Erfindung mehreren Gelehrten mit, von denen Krüger in Halle sie zuerst in seiner Geschichte der Erde erwähnt. Bald darauf wurde dieselbe Erfindung von Cunäus in Leiden gemacht, der sie der Pariser Akademie vorlegen ließ; daher trägt sie zumeist den Namen Leidener Flasche.

E. Drude.

Klippen.

Geographische Klippen sind aus der Landschaft oder aus dem Meere aufragende schwerer verwitterbare Felsmassen. Geologische Klippen hat man durch Gebirgsdruck aus dem Untergrund aufgepreßte Gesteinsmassen bezeichnet, die klippengleich in das überlagernde Gestein hineinragen (vgl. den Artikel „Schichtenbau").

Knight
Thomas Andrew.

Geboren am 10. Oktober 1758 zu Wormsley Grange bei Herford. Er war Präsident der Horticultural Society und starb in London am 11. Mai 1838. Er lieferte durch Zentrifugalversuche (1806) den experimentellen Nachweis, daß die Schwerkraft den vertikalen Wuchs der Stämme und Hauptwurzeln verursacht (Geotropismus). Ferner zeigte er (1811), daß Wurzeln durch feuchte Erde von dieser Wachstumsrichtung unter geeigneten Bedingungen abgelenkt werden können (Hydrotropismus). Auch ist ihm die wichtige Entdeckung des negativen Heliotropismus der Ranken des echten und wilden Weins zu danken (1812).

W. Ruhland.

Knoblauch
Karl Hermann.

Geboren am 11. April 1820 in Berlin, gestorben am 30. Juni 1895 in Baden-Baden. Er habilitierte sich 1848 in Berlin, siedelte 1849 nach Bonn über, folgte aber noch im selben Jahr einem Ruf als Extraordinarius der Physik nach Marburg, 1854 als Ordinarius nach Halle; 1895 trat er in den Ruhestand. Seit 1878 stand er als Präsident der Leopoldinisch-Karolinischen Akademie in Halle vor. Seine Untersuchungen waren fast ausschließlich der Wärmestrahlung gewidmet mit dem Ziele, die Identität der Wärmestrahlung mit der Lichtstrahlung in allen Beziehungen festzulegen.

Literatur. *Karl Schmidt, Nekrolog 1895.*

E. Drude.

Koelliker
Albert von.

Geboren am 6. Juli 1817 in Zürich, gestorben am 2. November 1905 in Würzburg. Studierte von 1836 an in Zürich und von 1838 an in Bonn. Er ging dann nach Berlin und hörte bei Johannes Müller und Henle. 1841 promovierte er in Zürich — Philosophie und 1842 in Heidelberg — Medizin. Zunächst wurde er nun Prorektor bei Henle, aber schon 1844 wurde er als Extraordinarius für Physiologie und vergleichende Anatomie nach Zürich berufen. Von 1847 an war er Professor der Anatomie und Physiologie in Würzburg, wo er bis in sein hohes Alter über ein halbes Jahrhundert segensreich wirkte. Koelliker war einer der ersten, der sich der damals ganz neuen Zellenlehre von Schleiden und Schwann anschloß und schon 1844 die Zellennatur des Eies vertrat. Sein hauptsächlichstes Arbeitsgebiet war die Histologie und Embryologie, namentlich die erstere hat ihm immer besonders nahe gelegen. Er ist als einer der ersten vergleichenden Histologen zu bezeichnen. Er suchte sich die Gewebsarten der ganzen Tierreiches noch selbst zugänglich zu machen und verlor nie bei seinen speziellen Untersuchungen den Zusammenhang mit der Anatomie und Physiologie.

Auch seine embryologischen Spezialstudien haben stets Beziehung zu größeren allgemeinen Fragen. Seine überaus zahlreichen Spezialarbeiten hier aufzuführen, würde viel zu weit führen. Erwähnt seien lediglich seine für die damalige Zeit vortrefflichen Lehrbücher: Entwickelungsgeschichte des Menschen und der Tiere 1861 und Gewebelehre 1. Aufl. 1852; 4. Aufl. 1889 begonnen.

Koelliker ist als einer der Organisatoren der zoologischen Wissenschaft anzusehen. Als Sammelplatz zoologischer Originalarbeiten schuf er mit v. Siebold die Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie, noch heute eine unserer bedeutendsten zoologischen Zeitschriften. In höheren Alter warf er sich noch mit erstaunlicher Frische auf die Klärung der Histologie des Nervensystems, ein bisher noch dunkles Gebiet. Es war ihm noch vergönnt, auch hier die Früchte seiner Arbeit ernten zu können.

In seiner Auffassung der Deszendenztheorie schließt er sich an Etienne Geoffroy an. Er erklärt die Entstehung der Arten durch „sprungweise Entwickelung" etwa analog den Formverwandlungen beim Generationswechsel.

Literatur. *Burckhardt, Geschichte der Zoologie. Leipzig 1907. — Allgemeine Deutsche Biographie.*

W. Harms.

Koelreuter
Joseph Gottlieb.

Geboren am 27. April 1733 zu Sulz am Neckar. Ueber sein Leben ist fast nichts Näheres bekannt. Er starb am 12. November 1806 als Professor der Naturgeschichte in Karlsruhe.

Er stellte als erster im großen Maßstabe Versuche über Bastardierung an, erkannte, daß ein gewisser Bestandteil der Pollenkörner mit den Samenknospen verschmelzen müsse, wenn eine Befruchtung zustande kommen soll. Auch stellte er zuerst die Mithilfe der Insekten bei der Bestäubung und die Bedeutung des Blütennektars hierbei fest. Seine wichtigste Schrift ist die „Vorläufige Nachricht von einigen das Geschlecht der Pflanzen betreffenden Versuchen und Beobachtungen" (Leipzig 1761, mit 3 Fortsetzungen: 1. : 1763; 2. : 1764; 3. : 1766).

W. Ruhland.

Kohlehydrate oder Zuckerarten.

1. Definition. 2. Vorkommen und physikalische Eigenschaften. 3. Chemisches Verhalten und Konstitution. 4. Monosaccharide: Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Octosen, Nonosen. 5. Disaccharide: Tetrosen-, Pentosen-, Hexosenderivate. 6. Trisaccharide. 7. Tetrasaccharide. 8. Nicht kristallisierende Polysaccharide: Stärke, Dextrine, Gummiarten. 9. Cellulosen. 10. Industrie der Kohlehydrate. 11. Physiologie der Kohlehydrate.

1. Definition. Unter „Kohlehydraten" versteht man eine Gruppe in der Natur weit verbreiteter Verbindungen, die in ihrer empirischen Zusammensetzung als Hydrate des Kohlenstoffes — $C_x + yH_2O$ — angesehen werden können. Formeln des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6 = 6C + 6H_2O$, der Cellulose $C_6H_{10}O_5 = 6C + 5H_2O$, des Milchzuckers $C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O$ mögen den Typus solcher Verbindungen charakterisieren. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch Körper vom Typus der Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ unter den Begriff der Kohlehydrate fallen, obwohl in ihnen Wasserstoff und Sauerstoff nicht im Verhältnis 2:1 an Kohlenstoff gebunden sind. Eigentlich wird also der Begriff „Kohlehydrat" nur noch in der Physiologie gebraucht, wobei er eine Gruppe chemischer Stoffe kennzeichnet, deren wichtigste und für die Namensgebung maßgebende Vertreter eben die Zucker und ihre Komplexe sind.

2. Vorkommen und physikalische Eigenschaften. Die Mehrzahl der Kohlehydrate entstehen in den Pflanzen, doch bilden sie sich auch im tierischen Organismus (Glycogen), speziell bei manchen Erkrankungen des Verdauungsapparates (Diabetes mellitus, Glycosurie). In den Pflanzen kommen sie häufig als sogenannte „Glycoside" (siehe diese) vor, d. h. als an ein oder mehrere „Aglycone" ätherartig gebundene Verbindungen. Namen wie Traubenzucker, Rohrzucker, Rüben- und Milchzucker geben ja die Herkunft an, während die Stärke den Hauptbestandteil aller Getreidemehle, vieler Hülsenfrüchte und der Kartoffeln bildet. Die ihr nahe verwandte Cellulose ist ein integrierender Bestandteil des Holzes und der Baumwolle und auch in den Gerbstoffen kommen sie nach den neueren Untersuchungen E. Fischers vor (vgl. weiter unten).

Die Zuckerarten sind zum Teil in reinem Zustande gut kristallisierende, oft auch amorphe Körper, die sich in ihren einfach zusammengesetzten Vertretern in Wasser zumeist leicht lösen, dagegen schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt meistens unter weitgehender Zersetzung Bräunung ein, bis sie unter starkem Aufblähen verkohlen.

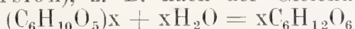
Sämtliche Zuckerarten sind wegen des Vorhandenseins asymmetrischer C-Atome optisch aktiv. Diese Aktivität ist für die einzelnen Individuen verschieden groß und abhängig von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur usw., für je ein Paar aber gleich, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, so daß man solche Körper als optische Antipoden bezeichnet. Die optische Aktivität ist infolge ihrer Eindeutigkeit und relativ leichten Bestimmbarkeit eine für die Bestimmung der einzelnen Zuckerarten sehr wichtige Konstante. Man bezeichnet als „spezifische Drehung" die Ablenkung des polarisierten homogenen Natriumlichtes D, hervorgerufen von 1 g aktiver Substanz in 1 ccm Lösungsmittel in 1 dm langem Rohr. Diese Größe wird ausgedrückt durch die Formel

$$[\alpha]_D^{20} = \pm \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} \quad (+ = \text{rechts-}, - = \text{linksdrehend})$$

wobei l die Länge des Polarisationsrohres, c die Konzentration in 100 ccm Lösungsmittel und α der beobachtete Drehungswinkel ist. Die Drehung ist außer von der Temperatur auch abhängig von der Konzentration, mit der sie nicht immer proportional wächst, so daß es sich empfiehlt, bei allen Messungen die diesbezüglichen Angaben zu machen. Häufig zeigt sich auch die Erscheinung der „Bi"- oder „Mutarotation", d. h. die Lösungen zeigen frisch bereitet und nach längerem Stehen verschiedene Drehungen, um sich schließlich konstant einzustellen. Man erklärt diese Erscheinung entweder durch die Annahme komplexer Verbindungen mit dem Lösungsmittel oder durch die Annahme bestimmter stereochemischer Umwandlungen, die vielfach auch sicher nachgewiesen sind.

3. Chemisches Verhalten und Konstitution. Während wir einesteils zuckerartigen Körpern begegnen, die sich durch gute Kristallisierbarkeit, Löslichkeit und chemisches Verhalten als einfachere Moleküle

charakterisieren, finden wir wieder andere, deren amorphe Struktur und schwere oder nur kolloide Löslichkeit auf komplexe Bauart hinweisen. Diesen allen jedoch ist gemeinsam, daß sie sich leicht in die einfachen Zuckerarten überführen lassen: sie nehmen unter dem Einfluß verdünnter Säuren oder gewisser Enzyme, z. B. der Diastase, Wasser auf und zerfallen in mehrere einfachere Moleküle (hydrolytische Spaltung oder Inversion), z. B. nach der Gleichung:



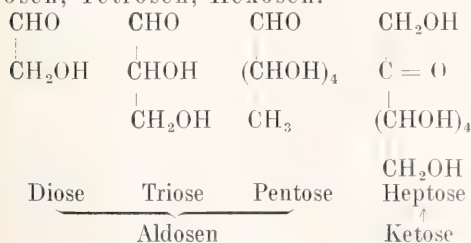
$$(C_6H_{10}O_5)x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6$$

Man sieht daher in den nichtzuckerähnlichen Kohlehydraten anhydridähnliche Derivate der Zucker: Polysaccharide. Wir finden aber auch Körper, die an und für sich zwar zuckerähnlichen Charakter haben, die sich aber doch noch durch Hydrolyse in einfachere Zucker zerlegen lassen, und zwar entstehen hier aus 1 Molekül des komplizierteren Körpers nur 2 einfachere, z. B. zerfällt Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Diese einfachsten Zuckerarten bezeichnet man als Monosaccharide und kennzeichnet sie in den Benennungen durch die Endung „ose", die an einen die Herkunft andeutenden Stamm gehängt wird. Die Gruppe der gesamten Zuckerarten zerfällt demnach in 3 Gruppen:

1. Monosen oder Monosaccharide: Traubenzucker, Holzzucker usw.
2. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerähnliche Polysaccharide: Rohrzucker, Raffinose usw.
3. Nicht zuckerähnliche Polysaccharide: Stärke, Dextrine, Cellulose.

Auf Grund ihres chemischen Verhaltens, das unten näher angegeben werden wird, kann man sagen: Die einfachen Zucker sind entweder Oxyaldehyde (Aldosen) oder Oxyketone (Ketosen) mit offener Kohlenstoffkette, deren Molekül eine Carbonyl- und mehrere Oxygruppen enthält, davon eine in 1,2-Stellung zur Carbonylgruppe. Bei einigen pflanzlichen Zuckerarten findet man eine endständige Methylgruppe.

Die bekannten Zucker enthalten Ketten von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, doch kommen in der Natur nur solche mit bis höchstens 7 vor. Nach der Zahl der an O gebundenen C-Atome unterscheidet man Diosen, Triosen, Tetrosen, Hexosen:



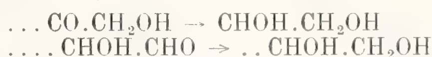
Die Monosaccharide wirken sämtlich auf leicht Sauerstoff abgebende Verbindungen z. B. alkalische Metallsalzlösungen, reduzierend ein. Dies Verhalten ist von großer Bedeutung für ihre gravimetrische Bestimmung, da sich die Nachweise von Trommer, Allihn, Fehling, Pavy, Bang, Knapp, Nylander darauf gründen.

Die alkoholischen Hydroxylgruppen in den Zuckermolekülen lassen sich leicht durch die Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines kondensierenden Mittels wie Chlorzink oder Natriumacetat Acetylderivate zu geben, nachweisen.

Die nach der Schotten-Baumannschen Methode meist leicht und mit guter Ausbeute darstellbaren, häufig gut kristallisierten und scharf schmelzenden Benzoylester werden vielfach zu analytischen Zwecken benutzt.

Auf die Gegenwart der alkoholischen Hydroxylgruppen weist weiter das Verhalten der Zuckerarten gegenüber Basen, speziell den alkalischen Erden hin. Sie bilden mit ihnen alkoholartige Verbindungen, die sogenannten Saccharate, die namentlich bei der Reinigung einiger Zucker, wie Rohrzucker, Milchzucker, Raffinose usw. auch technisch eine Rolle spielen.

Für die Gegenwart einer Carbonylgruppe spricht das Verhalten der Zuckerarten bei der Reduktion und Oxydation. Durch Behandeln mit Natriumamalgam nehmen sie 2 Atome Wasserstoff auf und gehen in mehrwertige Alkohole über; aus einer Pentose entsteht ein Pentit, aus einer Hexose ein Hexit usw. im Sinne der Formel:



$$\ldots CO.CH_2OH \rightarrow CHOH.CH_2OH$$
$$\ldots . CHOH.CHO \rightarrow \ldots CHOH.CH_2OH$$

Bei der Oxydation entstehen Carbonsäuren. Durch gemäßigte Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser, Silberoxyd oder verdünnte Salpetersäure erhält man die entsprechenden Monocarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, indem zunächst die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird (Typus der Gluconsäure: CH_2OH-$(CHOH)_4.COOH$), die Aldopentosen ergeben Pentonsäuren, die Aldohexosen Hexonsäuren. Die Anwendung stärkerer Oxydationsmittel führt z. B. bei den Hexosen zu den entsprechenden zweibasischen stereoisomeren Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren



$$COOH(CHOH)_4.COOH.$$

Wird dagegen nur die primäre Alkoholgruppe oxydiert und bleibt die Aldehydgruppe erhalten, so entstehen die Glucuronsäuren:



$$COOH(CHOH)_4.CHO.$$

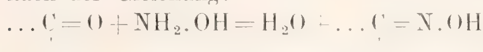
Diese Säuren kommen frei nicht in der Natur vor, sondern nur als „gepaarte Glucuron-

säuren. Synthetisch kann man sie erhalten durch Reduktion der Zuckersäurelactone. Die Ketosen liefern Säuren von geringerer Kohlenstoffzahl.

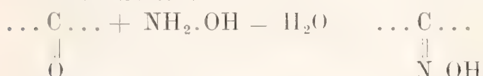
Nascierende Blausäure wird unter Bildung von hydroxylreicherer Cyanhydrine aufgenommen. Diese Oxynitrile lassen sich zu Säuren vom Gluconsäuretypus verseifen, die um 1 C-Atom reicher sind.

Die beiden spezifischen Reagentien auf die Carbonylgruppe, das Hydroxylamin und die Phenylhydrazine, geben mit den Zuckerarten Oxime und Hydrazone.

Mit Hydroxylamin reagieren die Aldosen nach der Gleichung:



und die Ketosen:

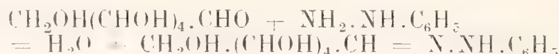


Diese Oxime sind kristallisierbar und von charakteristischem Fp. Sie dienen zur Identifizierung, und auf Grund ihrer Eigenschaft mit Essigsäureanhydrid Wasser und darauf mit starken Alkalien Blausäure abzugeben, zur Umwandlung der Zuckerarten untereinander (vgl. weiter unten).

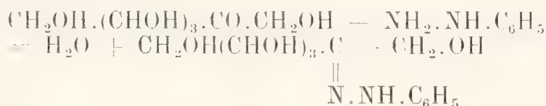
Von größter Bedeutung für die Chemie der Zuckerarten sind die von E. Fischer entdeckten Verbindungen mit Phenylhydrazin und dessen Substitutionsprodukten geworden. Wenn namentlich die ersteren auf Grund ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nur schwer abzuscheiden sind (die Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte sind schwerer löslich), so ist doch der Verlauf der Reaktion, der in zwei Phasen verläuft, von größtem Interesse. (Die charakteristischen Reaktionen der Zuckerarten sollen am Beispiel der Glucose erläutert werden.)

Läßt man in einer verdünnten essigsauren Lösung in der Kälte 1 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol Glucose einwirken, so reagieren sie nach folgender Gleichung:

Aldosen:

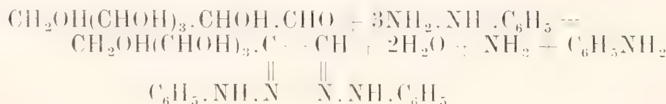


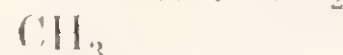
Ketosen (Fructose):



Diese Hydrazone kann man mit Salzsäure, Benzaldehyd (Herzfeld) oder Formaldehyd wieder spalten und nach Entfernung dieser den Zucker in reiner Form isolieren.

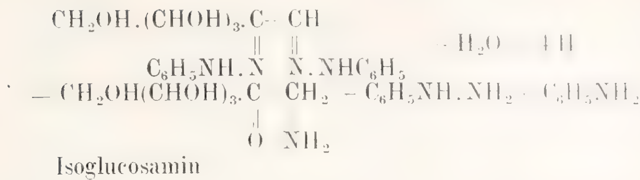
Läßt man 3 Mol Phenylhydrazin auf die Hydrazone einwirken oder behandelt man den Zucker gleich mit einem Ueberschuß von Phenylhydrazin, so reagiert neben der Aldehyd- oder Ketongruppe auch die benachbarte Alkoholgruppe unter gleichzeitiger Oxydation zur Ketongruppe nach folgendem Schema:



Neuberg hat gefunden, daß es mit Hilfe asymmetrischer sekundärer Hydrazine z. B. mit Methylphenylhydrazin  gelingt, zwischen Aldosen und Ketosen zu unterscheiden, da nur die Ketosen mit diesen Basen gelbgefärbte Osazone liefern, während die Aldosen und Aminozucker (Osamine siehe nachfolgend) nur farblose Hydrazone geben.

Diese Osazone sind schwer löslich, lassen sich durch Umkristallisieren (aus Pyridin) gut reinigen und haben charakteristische Schmelzpunkte, sie könnten also zur Isolierung von Zuckern aus unreinen Lösungen oder nach Invertierung von Polysacchariden benutzt werden, wenn sich nicht der Regenerierung des Zuckers gewisse Schwierigkeiten in den Weg stellten.

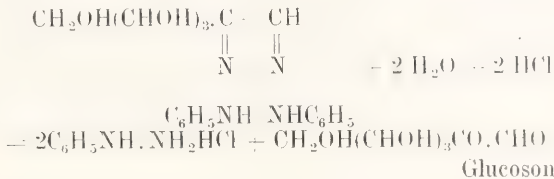
Die Osazone liefern nämlich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure die sogenannten Osamine (Aminoketonalkohole):



Diese Osamine gehen durch Behandeln mit salpetriger Säure als primäre Amine leicht in die entsprechenden Ketonalkohole (Ketosen) über:



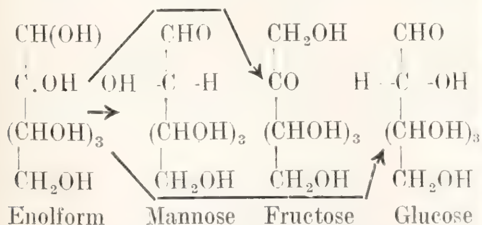
Durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure liefern die Osazone unter Abspaltung von 2 Mol salzsaurem Phenylhydrazin die sogenannten Osone:



Man kann diese Osone als Bleiverbindungen isolieren und aus ihnen durch Reduktion die entsprechende Ketose (aus dem Glucoson Fructose) erhalten. Es ist dies also ein Mittel, eine Aldose in eine Ketose zu verwandeln.

Allgemein ist über die Osazone und Osone zu sagen, daß sie nicht so spezifisch sind wie die Hydrazone. Glucose, Mannose und Fructose geben dasselbe Phenylosazon und dasselbe Oson, da ja neben der Aldehyd- oder Ketogruppe die benachbarte Alkoholgruppe reagiert, und infolgedessen ihr Einfluß auf Grund ihrer sterischen Lage beseitigt wird.

Gelegentlich der vorgenannten Verbindungen wurde schon die Umwandlungsfähigkeit der Zucker berührt. Diese kann auch auf andere Weise dargetan werden. So sind z. B. die Monosaccharide sehr empfindlich gegen freie OH-Ionen. Behandelt man Glucose mit verdünntem Alkali (Lobry de Bruyn), so geht sie über die Enolform zum Teil in Mannose und Fructose über:

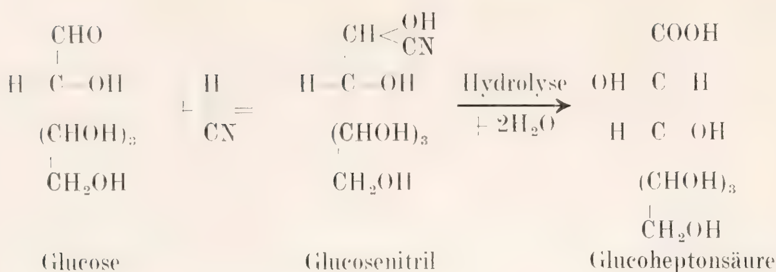


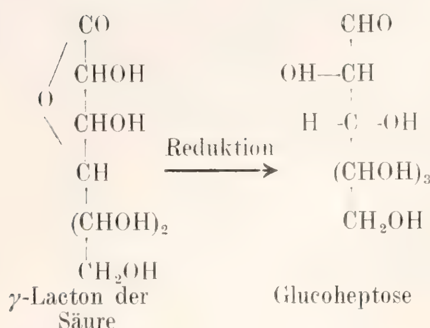
Die Fructose kann dann mit einem zweiten C-Atom in Enolform reagieren und zu weiteren Isomeren Anlaß geben, z. B. zur Glutose. Bei längerer Einwirkung von Alkali entstehen Oxysäuren, z. B. Milchsäure.

Die Einwirkung von Ammoniak kann zur Aminosäurebildung (Alanin) führen, während andererseits nach Windaus und Knoop aus der Glucose durch Zinkhydroxydammoniak schon in der Kälte Methylglyoxalin entsteht. Diese Bildung geht über den Glycerinaldehyd → Methylglyoxal usw. Hiermit im Zusammenhang stehen die Versuche an diabetischen Tieren über die Umwandlung der Amino-, Hydroxy- und Ketosäuren in Glucose (Neuberg, Dakin und Dudley, Cremer).

Aufbau und Abbau der Zuckerarten. Die vorstehend beschriebenen Reaktionen geben die Möglichkeit, wie schon am Beispiel der Osazone und Osone gezeigt, die einzelnen Zucker ineinander überzuführen. Hat man z. B. durch Synthese eine Säure vom Typus der Gluconsäure erhalten, so läßt sie sich durch Erhitzen mit Pyridin in verschiedene stereoisomere Modifikationen umlagern, und aus diesen aber aus den Lactonen kann man durch Reduktion, die entsprechenden Zucker enthalten. Andererseits führt gelinde Oxydation der Alkohole wieder zu Zuckern.

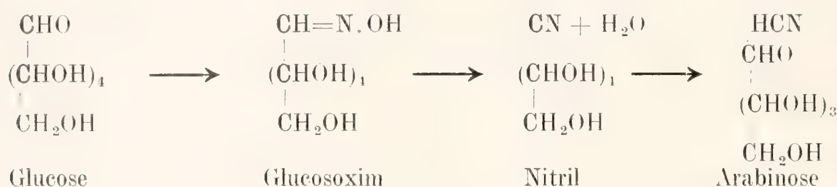
Der Aufbau höherer Zucker z. B. aus der Glucose läßt sich im allgemeinen nach folgender Methode vornehmen: Die Aldehydgruppe lagert Blausäure an, das entstandene Nitril wird verseift, zu einer um 1 C-Atom reicheren Säure, deren γ-Lacton bei der Reduktion den höheren Zucker gibt:



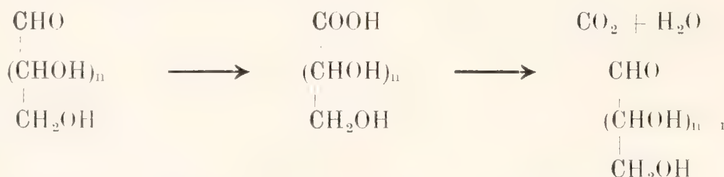


Bei dieser Synthese entstehen stets zwei Steroisomere, da sich ein neues asymmetrisches C-Atom bildet, so gibt Arabinose Glucose und Mannose.

Der Abbau der Zucker kann auf drei Wegen erreicht werden. Entzieht man den Oximen der Zucker durch Erhitzen mit konzentrierter NaOH Wasser und Blausäure, so entsteht eine um 1 C-Atom ärmere Monose, wie folgendes Schema zeigt:



Ruff oxydierte nach Fenton mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalzen: die Aldose ergibt die entsprechende Säure, deren Ca-Salz bei der Oxydation unter CO_2-Abspaltung die um 1 C-Atom niedrigere Monose gibt:

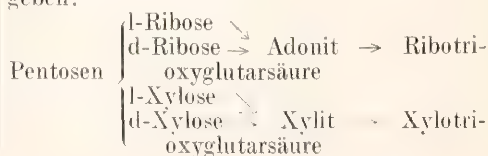


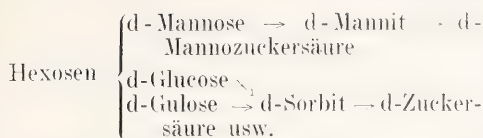
Neuberg kommt zu demselben Ziel durch Elektrolyse des Ca-Salzes der entsprechenden Säure. Auf diese Weise ist es möglich gewesen, einmal die Monosen bis zu den Dekosen aufzubauen und sie andererseits bis zum Formaldehyd abzubauen.

Es sei hier noch die Fischersche Synthese des Traubenzuckers aus dem Glycerin angeschlossen:

Die Oxydation des Glycerins ergibt ein Gemenge von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, die als die beiden möglichen Formen der Triose isomer sind. Durch Aldolkondensation entsteht hieraus α-Acrose (= wahrscheinlich racemische Fructose, denn sie gibt das entsprechende Osazon). Das Reduktionsprodukt der Acrose, der Mannit, ergab bei der Oxydation Mannose. Die hieraus durch Oxydation erhaltene Mannonsäure wird durch Kochen mit Chinolin in Gluconsäure umgelagert und als solche zu Glucose reduziert.

Der Zusammenhang der Alkohole, Säuren und Zucker läßt sich durch folgende Tabelle geben:





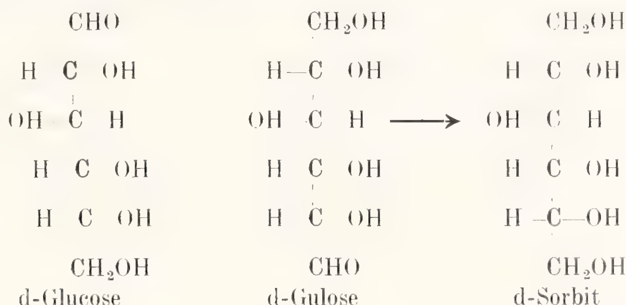
Stereoisomerie der Zuckerarten (erläutert am Beispiel der Hexosen).

Eine Verbindung vom Typus

$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$

enthält 4 asymmetrische C-Atome, müßte also nach van t'Hoff in 16 Stereoisomeren oder 8 Paar optischer Antipoden existieren. Wenngleich nun beim Beispiel der Hexosen nur Glucose, Mannose und Galaktose sich in der Natur finden, so sind doch fast sämtliche übrigen Isomeren bekannt. Sie sind durch sterische Umlagerungen oder Aufbau aus den Pentosen erhalten worden. Bei der Oxydation oder Reduktion, die zu den entsprechenden zweibasischen Säuren oder Alkoholen führt, vermindern sich die Möglichkeiten zu Stereoisomeren, weil entweder dasselbe optisch aktive Reaktionsprodukt aus zwei verschiedenen Monosen entstehen kann oder weil aus beiden Antipoden inaktive Formen entstehen können. So existieren also für die Alkohole und Säuren nur je 10 Stereoisomere, von denen 9 bekannt sind, und zwar die aktiven Paare Sorbit, Mannit, Talit und Idit, sowie der inaktive Dulcit. Die entsprechenden Säuren sind: Zuckersäure, Mannozuckersäure, Idozuckersäure, Taloschleimsäure und die inaktive Schleimsäure.

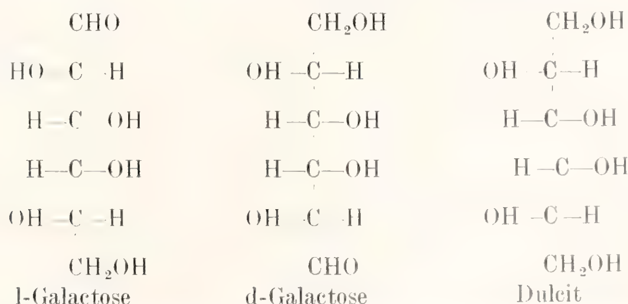
Unter Zuhilfenahme der Projektionsformeln, wie man sie bei optisch aktiven Körpern anwendet, kann man sich den Zusammenhang zwischen zwei Zuckern und ihrem Alkohol folgendermaßen vorstellen: Nimmt man an, daß die Verschiedenheit nur durch die Stellung zu den verschiedenen Endgruppen bedingt ist, so ist es klar, daß die Reduktion ohne weiteres denselben Alkohol liefert, wie folgendes Bild zeigt (dasselbe gilt natürlich auch für die l-Formen)



d-Glucose d-Gulose d-Sorbit

Bei anderen Stereoisomeren wird durch Gleichwerden der Endgruppen die Konfigurationsverschiedenheit nicht zum Verschwinden gebracht, so daß man diese durch Unterschiede in der Gruppierung an den inneren Kohlenstoffatomen der Kette erklären muß (siehe Tabelle auf Seite 790).

Speziell zu erwähnen ist noch der Fall, daß bei Vertauschen der beiden Endgruppen die optischen Antipoden entstehen, wie z. B. bei der Galactose:

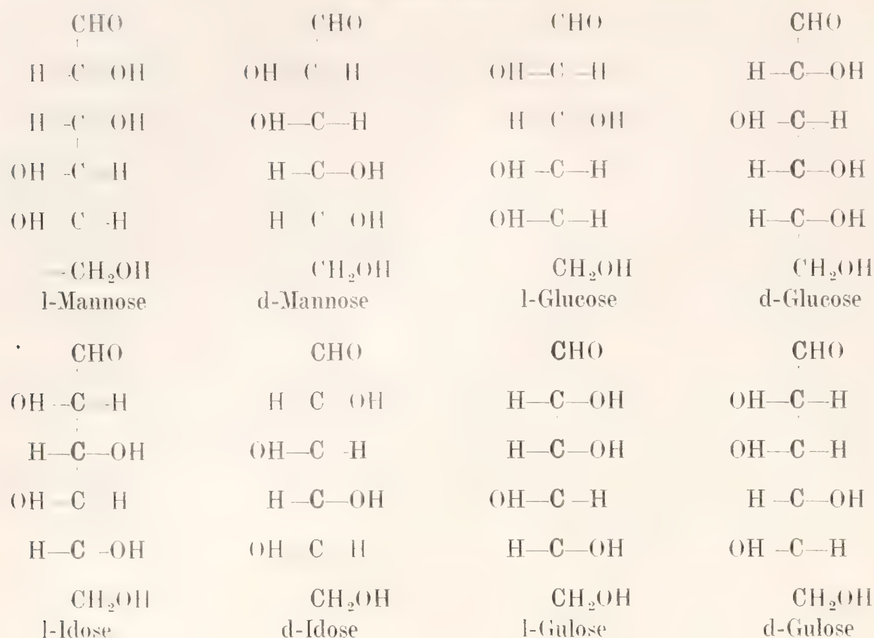


l-Galactose d-Galactose Dulcit

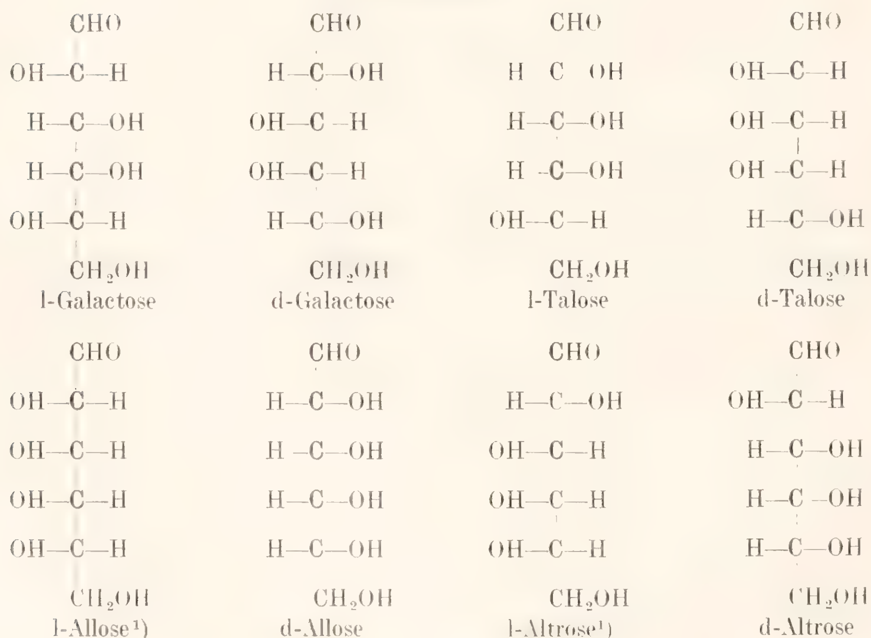
deren zugehöriger Alkohol natürlich durch innere Symmetrie des Moleküles inaktiv ist. Optische Antipoden haben also stets genau umgekehrte Konfiguration.

Die Konfiguration der Derivate der einzelnen Monosen folgt aus den in der Tabelle gegebenen Formeln. Ebenso ist klar, daß d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose dasselbe Osazon geben müssen, da bei seiner Entstehung nur das β-C-Atom beteiligt ist, an welchem die Konfigurationsverschiedenheiten lokalisiert sind.

a) Mannitreihe.



b) Dulcitreihe



Außer diesen vorerwähnten Stereoisomeren gibt es auch noch die sogenannten racemischen Formen, die aus gleichen Mengen der d- und l-Verbindungen bestehen. Sie lassen sich durch geeignete Mittel in ihre optischen Komponenten spalten. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen d und l nur die genetischen Beziehungen ausdrücken sollen, dagegen nichts über die wirkliche Drehung aussagen, die oft

[1]) Sind bislang noch unbekannt.

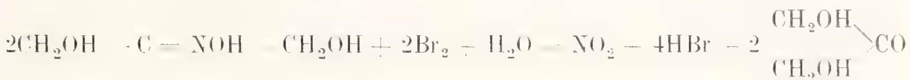
entgegengesetzt der Bezeichnung ist; so dreht z. B. die d-Fructose links. Ueber die verschiedenen Modifikationen, in denen die einzelnen Monosen existieren und über die damit zusammenhängende Multirotation vgl. im speziellen Teil bei d-Glucose.

4. **Monosaccharide.** 1. Diosen. Glycolaldehyd: $CH_2OH—COH$. Kommt als solcher in der Natur nicht vor, wohl aber in seinen Derivaten, wie Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure. Entsteht aus dem Glycolacetal durch Hydrolyse, durch Oxydation von Glycol, durch Reduktion von Glyoxal und durch Aldol-Kondensation des Formaldehyds, kristallisiert in farblosen Platten, Fp. 95—97°, leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schmeckt süß, erscheint im Harne als Traubenzucker und ist mit H_2O und Alkoholdämpfen leicht flüchtig.

2. Triosen. Triosen kommen als solche in der Natur nicht vor, wohl aber der ihnen zugehörige Alkohol, das Glycerin.

Glycerinaldehyd $CH_2OH—CHOH—COH$ wird aus dem Acrolein durch das Acroleinacetal → Glycerinaldehydacetal durch Oxydation mit Permanganat und darauf folgende Hydrolyse erhalten. Weißes, nicht hygroskopisches Pulver oder farblose spitzige Nadeln vom Fp. 138°. Schmeckt schwach süß, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether wenig löslich, zeigt frisch bereitet doppelte Molekulargröße, reduziert Fehlingsche Lösung. Im allgemeinen kondensiert er sich leicht z. B. zu β-Acrose (vgl. diese). Er lagert sich leicht in Dioxyaceton um. Der Glycerinaldehyd ist nicht gärungsfähig.

Dioxyaceton $CH_2OH—CO—CH_2OH$ entsteht durch Einwirkung von Mikroorganismen aus Glycerin und ist unter den Vergärungsprodukten von Traubenzucker gefunden worden. Er wird dargestellt durch Ueberführung von Nitro-isobuthylglycerin in das Dioxyacetonoxim. Daraus entsteht mit Brom nach der Gleichung



$$2CH_2OH—C=NOH—CH_2OH + 2Br_2 = H_2O + NO_2 + 4HBr + 2\,\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>CO$$

Dioxyaceton. Weit einfacher erhält man es durch Vergärung einer 5 bis 6 proz. Glycerinlösung mittels Bacterium xylinum. Es kommt in zwei Modifikationen vor: α-Modifikation: flache prismatische Tafeln, in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, Aether und Aceton, zeigt bei der Kryoskopie doppelte Molekulargröße. β-Modifikation: Beim Erhitzen der α-Modifikation entsteht ein amorpher Körper von einfachem Molekulargewicht, schmilzt unscharf zwischen 68 und 75°, polymerisiert sich beim Stehen zu einer kristallinischen Masse vom Fp. 155°, welche die Fehlingsche Lösung reduziert, durch Alkalien in der Wärme in Methylglyoxal umgewandelt wird und normal vergärbar ist. Ein Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton wird durch gelinde Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure, Brom oder Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz erhalten und Glycerose genannt.

Methyltriosen.

Methylglycerinaldehyd



$$CH_3—CHOH—CHOH—COH$$

kommt nicht in der Natur vor, entsteht aus Crotonaldehyd analog dem Glycerinaldehyd aus dem Akrolein. Farbloser, süßlicher Sirup mit bitterem Nachgeschmack, in Alkohol und Wasser löslich, reduziert Fehlingsche Lösung.

Trimethyltriose:

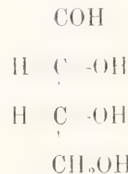


$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.OH—CHOH—CO—CH_3$$

entsteht durch Oxydation von Mesityloxyd; gelber Sirup.

3. Tetrosen kommen als solche in der Natur nicht vor, Derivate derselben sind der Alkohol Erythrit und die Weinsäure.

a) Aldosen. d-Erythrose



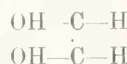
$$\begin{matrix}COH\\H—C—OH\\H—C—OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

entsteht aus arabonsaurem Calcium mittels Ferriacetat und Wasserstoffsuperoxyd. Die Reinigung erfolgt über das Benzylphenylhydrazon, kann auch durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf das Nitril der Tetraacetyl-Arabonsäure erhalten werden. Farbloser Sirup, in Wasser und Alkohol leicht löslich, zeigt Mutarotation.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ von } +1^0 \text{ bis } -14{,}5^0$$

reduziert Fehlingsche Lösung, ist nicht gärfähig.

l-Erythrose:



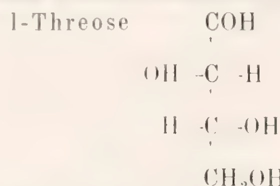


$$\begin{matrix}COH\\OH—C—H\\OH—C—H\\CH_2OH\end{matrix}$$

entsteht außer wie die d-Erythose auch noch durch Elektrolyse von l-Arabonsäure.

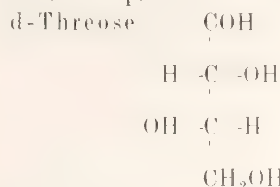
Farbloser Sirup von süßem Geschmack und starker Reduktionsfähigkeit. $[\alpha]_D^{20} = + 21.5^0$.

l-Threose



wird aus dem Tetraactyl-l-xylonsäurenitril oder aus dem l-xylonsaurem Calcium dargestellt. Sirup.

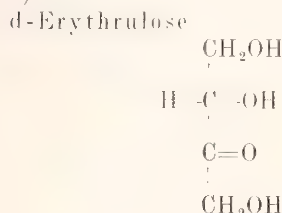
d-Threose



findet sich weder in der Natur, noch ist sie bisher synthetisiert worden.

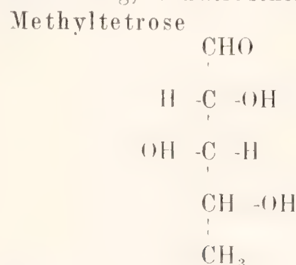
b) Ketosen.

d-Erythrulose



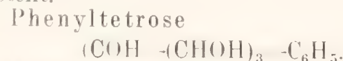
kommt in der Natur nicht vor, wird durch Vergärung von Anti-Erythrit durch Bacterium xylinum dargestellt. In Wasser und Alkohol löslicher Sirup, zeigt zunehmende Rechtsdrehung, reduziert schon in der Kälte.

Methyltetrose

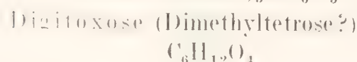


kommt in der Natur nicht vor, wird aus dem Tetraacetat des Rhamnonsäurenitrils dargestellt.

Phenyltetrose

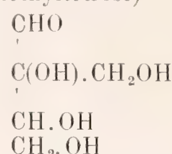


Digitoxose (Dimethyltetrose?)



kommt als Digitoxin resp. Digitophyllin in den Digitalisarten vor. Wird durch Säurehydrolyse dieser Glucoside dargestellt. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Prismen vom Fp. 101°. $[\alpha]_D^{20}$ = [illegible] 46°.

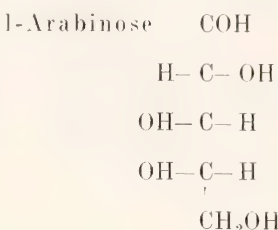
Apiose (β-Oxymethyltetrose)



Wird aus dem Glucosid Apiin der Petersilie durch Säure neben Glucose und Apigenin frei gemacht. Nicht drehbar, nicht gärfähig, Sirup. Durch Reduktion entsteht Isovaleriansäure.

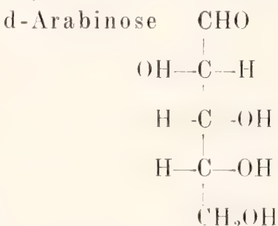
4. Pentosen. a) Aldosen.

l-Arabinose



Soll bei Pentosurie im Harne vorkommen, kommt in verschiedenen Gummiarten und Glucosiden vor. Wird aus Arabinsäure durch Digerieren mit verdünnter H_2SO_4 und Neutralisation der letzteren mit $BaCO_3$ auf Zusatz vom Alkohol erhalten, ebenso durch Säurehydrolyse von Rübenschnitzeln. Wird im Organismus schnell resorbiert, zum Teil als Glykogen in der Leber aufgespeichert. Kristallisiert in Prismen von Fp. 160°, löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether $[\alpha]_D^{20} = + 104,4^0$. Zeigt frisch bereitet Multirotation, wird bei Temperatursteigerung über 100° unter Bildung von Furol zersetzt. Oxydation mit Brom gibt l-Arabonsäure, reduziert alkalische Silber- und Kupferlösungen. Alkoholische Gärung zeigt die l-Arabinose nicht, dagegen Milchsäure-, Buttersäure-, Arabonsäure-, Oxalsäure- und Bernsteinsäuregärung.

d-Arabinose



Kommt in den Rübenschnitzeln und im Barbaloin vor, kann aus dem Traubenzucker über das Oxim erhalten werden oder durch Oxydation der d-Gluconsäure mit Brom und $PbCO_3$ oder elektrolytisch. Farblose, rhombische Prismen vom Fp. 158°, schmeckt süß, gärt nicht, zeigt in wässeriger Lösung Multirotation $[\alpha]_D^{20} = - 105^0$.

d, l-Arabinose



kommt im Harn bei Pentosurie vor (Neuberg). Fp. 163.5° bis 164.5°, zerfällt in wässeriger Lösung in die Komponenten.

l-Xylose











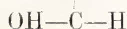
Kommt zuweilen bei schweren Fällen von Diabetes und als Bestandteil der Nukleoproteide vor, im Pflanzenreich ziemlich verbreitet, z. B. im Gentiin. Entsteht aus der l-Gulonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat, wird im Organismus schwer resorbiert. Weiße Nadeln, die Doppelbrechung zeigen. Fp. 135° bis 140°. Geschmack süß, in Wasser und heißem Alkohol löslich $[\alpha]_D^{20} = +18{,}4°$ bis $23{,}7°$ nimmt mit steigender Konzentration zu, zeigt Multirotation, die durch Ammoniakzusatz beseitigt wird. Durch Behandlung mit Säure entsteht Furol, beim Kochen mit Alkalien Milchsäure, zeigt keine alkoholische Gärung.

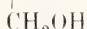
d-Xylose











Aus d-Gulonsäurelakton mit H_2O_2 und Ferriacetat dargestellt. Weiße Nadeln vom Fp. 143° $[\alpha]_D^{20} = 18{,}6°$.

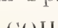
d, l-Xylose

$C_5H_{10}O_5$

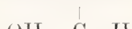


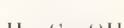
farblose Prismen vom Fp. 129° bis 131°.

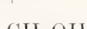
d-Lyxose











Kann aus der d-Galaktonsäure dargestellt werden oder durch Reduktion des d-Lyxonsäurelaktons. Große monokline Kristalle, Fp. 101_0. Sie ist stark hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = 3{,}1° - 13{,}9°$. Reduziert Fehlingsche Lösung, bildet mit Säure erhitzt Furol, gärt nicht.

l-Ribose











kommt als Alkohol ($C_5H_{12}O_5$) im Safte von Adonis vernalis vor, entsteht durch Reduktion des l-Ribonsäurelactons und wird als p-Bromphenylhydrazon nach Einwirkung von Alkalien auf l-Arabinose erhalten. Kristalle vom Fp. 87°. Bildet beim Destillieren mit Säure Furol, beim Oxydieren entsteht l-Ribonsäure. $[\alpha]_D^{20} = +18{,}8°$. Reduziert Fehlingsche Lösung.

d-Ribose











d-Arabinose wird mit Bromwasser in d-Arabonsäure übergeführt, letztere geht durch Erhitzen mit Pyridin in d-Ribonsäure über. Diese ergibt bei der Reduktion mit Natriumamalgan d-Ribose. Farblose hygroskopische Kristalle vom Fp. 95°.



$$[\alpha]_D^{20} = -21{,}5°.$$

Soll nach Levene die Pentose des pankreatischen Nukleoproteids sein.

d, l-Ribose $C_5H_{10}O_5$ ist bisher noch nicht synthetisiert.

l-Araboketose $C_5H_{10}O_5$ kommt in der Natur nicht vor, entsteht beim Oxydieren des l-Arabits.

d-Araboketose $C_5H_{10}O_5$, soll im Harn von mit d-Arabit gefütterten Hunden vorkommen.

d, l-Xyloketose $C_5H_{10}O_5$, kommt in der Natur nicht vor, entsteht durch Oxydieren von Xylit.

d, l-Riboketose $C_5H_{10}O_5$ kommt auch nicht in der Natur vor, entsteht durch Oxydation von Adonit.

Methylpentosen

Fukose:







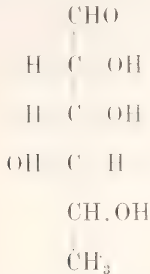






Kommt im Seetang und in Algen vor, in Bäumen und Blüten und auch manchmal im Harne. Wird aus Seetang bei Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure und Bildung des Phenylhydrazons erhalten. Bildet beim Destillieren mit verdünnten Säuren Methylfurol und beim Oxydieren mit HNO_3 Trioxyglutarsäure und mit Br Fukonsäure. Nadeln oder Blättchen von süßem Geschmack, in Wasser löslich, zeigt Mutarotation $[\alpha]_D^{20}$ frisch bereitet 112°, später 77°.

Rhamnose oder Isodulcit



ist in der Natur in glucosidartiger Form sehr verbreitet, z. B. im Quercitrin, Rhamnetin, Naringin, Datiscin usw. und kann daraus durch Säuren abgespalten werden.

Bildet mit Anilin und Eisessig gefärbte Methylfurfurolamine. Reduziert Fehlingsche Lösung, wird im Organismus relativ gut verwertet, auch vom Diabetiker, eine Aufspeicherung als Glykogen oder Fett ist nicht nachzuweisen. Kristallisiert als Rhamnosehydrat monoklin aus Wasser oder Alkohol. Fp. beim langsamen Erhitzen bei 70°, beim raschen Erhitzen bei 105°. Das Hydrat ist gut löslich in kaltem und heißem Wasser, ebenso in Alkohol. Es ist auch ziemlich gut löslich in Methyl-, Amyl-, Isobuthylalkohol. Die Drehung ist abhängig von der Konzentration, vom Alter und vom Lösungsmittel. Als Erklärung nimmt man drei verschiedene Modifikationen an. Frische Lösungen zeigen anfangs Linksdrehungen und stellen sich schließlich auf + 8,56° konstant ein. Mit Ammoniak und $Zn(OH)_2$ entsteht α-Methylimidazol und μ-α-Dimethylimidazol. Das Hydrat verliert sein Molekül Wasser bei 105° bis 110° und kristallisiert dann aus Aceton in weißen Nadeln vom Fp. 122° bis 126°. Nach Fischer findet Multirotation statt, und zwar schwankt $[\alpha]_D^{20}$ von anfänglich + 31,5° bis + 18,5°.

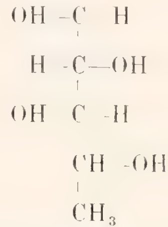
Die drei Modifikationen sind:

α-Rhamnose, entsteht beim Fällen mit Aether aus alkalisch wässeriger Lösung. Ist kristallinisch. $[\alpha]_D^{20} = -7°$.

β-Rhamnose, wird aus den Mutterlaugen von α-Rhamnose auf Zusatz von mehr Aether erhalten $[\alpha]_D^{20} = + 9{,}6°$.

γ-Rhamnose, entsteht beim Erhitzen von wasserhaltiger β-Rhamnose. Die Reduktion der Rhamnose ergibt Rhamnit, die Oxydation mit Brom gibt Rhamnonsäure resp. deren Lakton. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht Aldehyd und Essigsäure, mit Schwefelsäure entsteht δ-Methylfurol, mit HCl entstehen Humus- und Ameisensäure. Die Rhamnose zeigt keine alkoholische Gärung, dagegen wird sie zu d, l-Milchsäure und Essigsäure vergoren.

Isorhamnose



kommt in der Natur nicht vor, entsteht durch Erhitzen des Rhamnonsäurelactons mit Pyridin bei 150° bis 160° und Reduktion des entstandenen Lactons der Isorhamnonsäure. Süßer Sirup, leicht löslich in Wasser und Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -30°$.

Chinovose


$CH_3-(CHOH)_4-COH = C_6H_{12}O_5$

kommt als Aethylchinovosid vor, wird daraus mit Säuren abgespalten. Süßlich-bitter schmeckender, gelblicher Sirup mit starker Rechtsdrehung, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, reduziert Fehlingsche Lösung.

Rhodeose $C_6H_{12}O_5$ kommt als Glucosid im Konvulvin vor, wird durch nacheinanderfolgende alkalische und saure Hydrolyse frei gemacht. Nadeln von süßem Geschmack, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = + 75{,}2°$, reduziert Fehlingsche Lösung, gibt bei der Oxydation Rhodeonsäure.

Isorhodeose $C_6H_{12}O_5$ kommt ebenfalls im Konvulvin vor, kann durch Reduktion des Isorhoedeonsäurelactons dargestellt werden. Sirup von $[\alpha]_D^{20} = + 20{,}3°$.

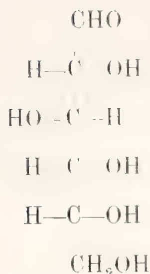
Antiarose $C_6H_{12}O_5$. Isomer mit der Rhamnose, von unbekannter Konstitution, entsteht bei der Hydrolyse des Antiarins. In Wasser und Chloroform leicht löslicher Sirup.

Digitalose $C_7H_{14}O_5$ entsteht durch Hydrolyse des Digitalins, ist wahrscheinlich eine Dimethylpentose. Sirup.

5. Hexosen.

A. Aldosen.

d-Glucose



Vorkommen: d-Glucose ist die in der Natur verbreitetste Hexose. Sie kommt frei in dem Safte vieler Früchte als auch in den Pflanzen selbst vor. Sie ist weiter in fast allen Disacchariden und in den Glucosiden (vgl. diese) und im Tannin enthalten. Sie ist auch ständig im Blute resp. im Blutserum enthalten in einem Prozentgehalt von 0,05 bis 0,11 und tritt bei vielen Erkrankungen (Diabetes, Vergiftungen mit HNO_2, Nitrobenzol, Phosphor, nach Behandlung mit Phlorhizin, Phloretin, Phlorin, Adrenalin und bei Rabies) in den Harn über. Fabrikmäßig wird sie hergestellt durch „Verzuckerung" der Stärke und Zellulose mit H_2SO_4 oder mit konzentrierter HCl (Willstätter). Auch durch die im Mais enthaltene Amylo-Glucase, sowie durch Aspergillus und Mukorvarietäten kann die Stärke verzuckert werden.

Nachweis und Bestimmungen:

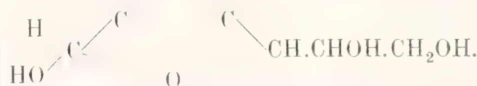
1. Trommersche Probe: Verdünnte Kupfersulfatlösung wird in Gegenwart von starken Laugen durch die Zuckerlösung beim Erwärmen entfärbt und es scheidet sich gelbrotes Cuprooxyd aus, das bei der
2. Allihnschen Probe durch Reduktion zu Cu quantitativ bestimmt werden kann.
3. An Stelle von NaOH und $CuSO_4$ kann man nach Fehling auch eine Lösung von Seignettesalz und $CuSO_4$ benutzen.
4. Nimmt man Wismutoxydsalze (Almén-Nylander), so erhält man ebenfalls Reduktion unter Abscheidung von schwarzem Wismutoxydul.
5. Gärungsprobe: Man versetzt die mit Weinsäure schwach angesäuerte Lösung mit etwas frischer Hefe und überläßt sie in einem Gärungsröhrchen bei 35° sich selbst. Es erfolgt Kohlensäureentwicklung, durch deren Menge man den Traubenzuckergehalt bestimmen kann.
6. Bestimmung nach Bang: Die zuckerhaltige Lösung wird mit überschüssiger, Kaliumrhodanid enthaltender Kupferlösung gekocht und der Ueberschuß mit Hydroxylamin zurücktitriert.
7. Titrierung mit Quecksilbercyanid nach Knapp.
8. Bestimmung durch Polarisation auf Grund der optischen Aktivität.

Synthese: Die vollständige Synthese gelang Fischer durch Reduktion von synthetischem d-Gluconsäurelakton.

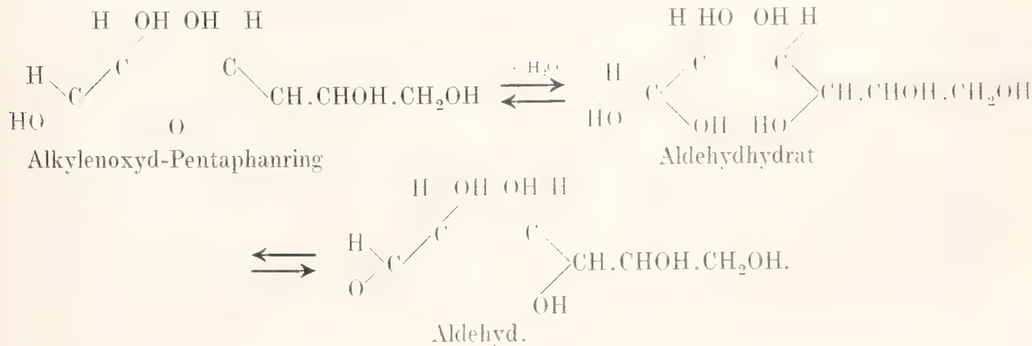
Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Traubenzucker kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser oder Alkohol mit 1 Mol. H_2O in Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden. Bei 30 bis 35° kristallisiert er aus konzentrierten Lösungen in Wasser, Alkohol oder Methylalkohol wasserfrei in harten Krusten, die bei 146° schmelzen.

Sein optisches Verhalten, das er mit mehreren Aldosen gemeinsam hat, und das man als Mutarotation bezeichnet, läßt sich am besten durch die Annahme mehrerer stereoisomerer Formen erklären. Das optische Drehungsvermögen der bei gewöhnlicher Temperatur frisch gelösten Substanz ändert sich nämlich dauernd, bis es einen gewissen konstanten Wert erreicht hat. Nimmt man nun mit Tollens eine ringartige Bindung von 4 C-Atomen mit einem einzigen O-Atom an, so kommt man zu einem Formelbild, von dem aus sich alle physikalischen Eigenschaften der Glucose und ihrer Derivate erklären lassen:



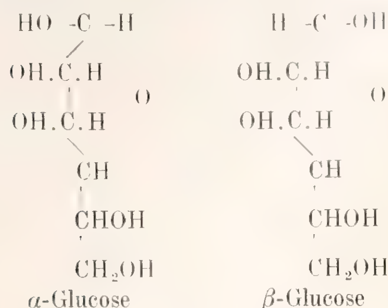


Die Aldehydfunktion der Glucose wird durch folgende Umlagerungen der offenen Kette bei der Hydrolyse des „Pentaphan"-ringes erklärt.



Da diese Reaktionen umkehrbar sind, so ist die Wirksamkeit eines typischen Aldehydreagenzes wie die des Phenylhydrazins damit zu erklären, daß es durch Ausfällen des Aldehydanteiles im Gleichgewicht als unlösliche Verbindung dauernd das Gleichgewicht nach dem Aldehyd zu verschiebt.

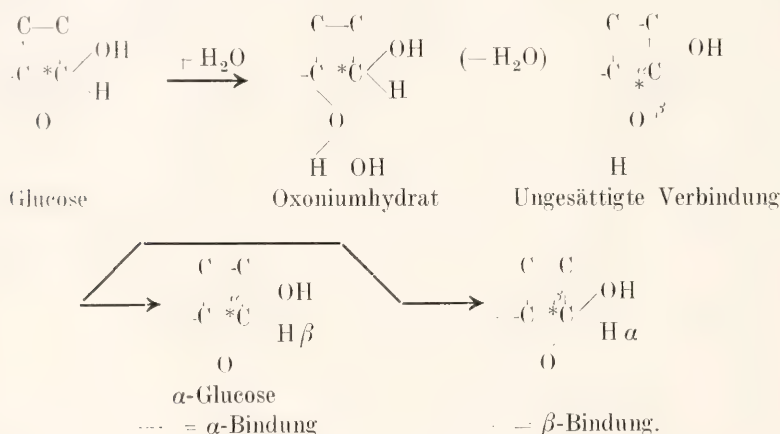
Die geschlossene Ringform gibt eine genügende Aufklärung für die Möglichkeit zweier Isomere, wobei die Bezeichnung für die Gruppierung der Glukosen willkürlich gewählt ist:



α-Glucose β-Glucose

Die stereomeren Alkylglucoside, Pentaacetylderivate lassen sich leicht ableiten und die γ-Glucose kann dann als eine Mischung beider angesehen werden, in der sich die α- und β-Modifikation im Gleichgewichtszustand befinden. Beim Konzentrieren einer solchen Lösung wird dann ein Punkt erreicht, wo nur die eine der beiden Komponenten aus der gesättigten Lösung auskristallisiert, während sich in der Lösung selbst spontan das Gleichgewicht wieder herstellt.

Nach Lowry erfolgt die Umlagerung der beiden Modifikationen über das Glucosehydrat, dessen Entstehung in Lösungen Fischer ursprünglich als Grund für die Stereoisomerie annahm, da die Umwandlungsgeschwindigkeit $\alpha \lesseqgtr \beta$ in alkoholischen Lösungen, die beinahe wasserfrei sind, gering ist, bei Zugabe von H_2O aber zunimmt. Armstrong nimmt eine Bildung von Oxoniumhydrat an, das bei Wasserabgabe eine ungesättigte Verbindung gibt, aus der durch Hinzufügen der Elemente des Wassers einmal die beiden Glucosen, das andere Mal das Hydrat entstehen können: (im Schema ist nur das Skelett des Pentaphanringes gezeichnet)



Die Stereoisomerie beruht also auf einer gegenseitigen Vertauschung vom Wasserstoffatom mit dem Pentaphan-Sauerstoff. Sie erklärt in gleichem Sinne die analogen Umsetzungen der α- und β-Acetohalogenglucosen, sowie die der Pentaacetylglucosen und Methylglucoside.

α-Glucose kristallisiert wasserhaltig bei gewöhnlicher Temperatur, bei hoher Temperatur wasserfrei. Sofort bestimmt $[\alpha]_D^{20} = + 106^0$. Entsteht aus α-Methylglucosid durch Hydrolyse mit Maltase. Geht allmählich in β-Glucose über, bemerkbar durch Abnahme der Drehung bis $+ 53^0$ ($= \frac{106^0}{2}$, daher „Birotation“).

β-Glucose: Durch Erhitzen von α-Glucose auf 105°, durch Aufkochen in Pyridinlösung oder Behandeln mit Alkali, aus β-Methylglucosid durch Emulsin. Fp. unscharf 148° bis 150°. $[\alpha]_D^{20} = + 52{,}5^0$.

γ-Glucose: Durch Erhitzen von geschmolzener Glucose auf 110°. $[\alpha]_D^{20} = + 22{,}5^0$, steigend bis auf $+ 52{,}5^0$.

Glucoseanhydrid aus absoluter alkoholischer Lösung. Fp. 146 bis 147°.

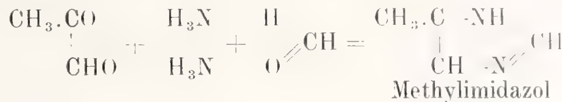
Glucosehydrat: Aus Alkohol in sechsseitigen, doppelbrechenden Tafeln vom Fp. 86°.

Die Glucose ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aceton; unlöslich in Aether und Essigester. Durch Re-

duktion in saurer Lösung entsteht d-Sorbit. Das Auftreten verschiedener Oxydationsprodukte, wie z. B. Ameisen-, Essig-, Tartronsäure usw. ist von der Konzentration abhängig. Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat entsteht d-Glucoson.

Acetol $CH_3—CO—CH_2OH$ erhält man beim Destillieren aus Traubenzucker und KOH.

Durch Zinkhydroxydammoniak wird die Glucose schon in der Kälte in Methylimidazol übergeführt. Man nimmt an, daß der Traubenzucker in Glycerinaldehyd und Formaldehyd zerfällt, welch ersterer sich in Methylglyoxal umlagert und dann mit NH_3 und dem HCHO sich zu Methylimidazol oder Methylglyoxalin kondensiert:



Methylimidazol

In Traubenzuckerlösungen löst sich Calciumhydroxyd, wobei gleichzeitig Saccharin $C_6H_{10}O_5$ bezw. Saccharinsäure



entsteht.

Die Umlagerung der Glucose zu Ketosen und zu Mannose wird durch alle Alkalien bewirkt, sie beruht also auf der Wirkung der OH-Ionen. Erhitzt man Traubenzucker zu gleichen Teilen mit H_2SO_4-Monohydrat und H_2O, so entsteht Furol.

Mit HCl liefert der Traubenzucker anfänglich Lävulinsäure



$$CH_3CO.CH_2.CH_2.COOH$$

die Reaktion geht aber meistens bis zur Umwandlung in Humusstoffe weiter. Die Wirkung von HCl auch in sehr verdünntem Zustande ist eine viel größere als diejenige von H_2SO_4.

Durch die oxydierende Einwirkung von HNO_3 auf Traubenzucker erhält man d-Zuckersäure, daneben auch Oxalsäure und d-Weinsäure.

Die Gärung des Traubenzuckers unterliegt den verschiedensten Gärungsarten, und zwar:

1. der alkoholischen Gärung, die durch das spezifische Enzym der Hefepilze verursacht wird. Hierbei treten neben Alkohol und CO_2, Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöle auf. Auch durch Hefepreßsaft gelang es Buchner eine alkoholische Gärung einzuleiten;

2. der Milchsäuregärung, die durch einen Spaltpilz verursacht wird und als Hauptprodukt Milchsäure liefert;

3. der Buttersäuregärung, die entsteht, wenn man einer Traubenzuckerlösung, die sich in Milchsäuregärung befindet, Na_2CO_3, $ZnCO_3$ oder $CaCO_3$ hinzufügt. Die verläuft nach dem Schema



$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + H_2;$$

4. der schleimigen Gärung.

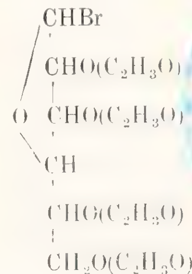
α-Glucose-Pentaacetat: Aus Glucose und Acetylchlorid in Chloroform gelöst und mit Na_2CO_3 durchgeschüttelt, Fp. 112 bis 113°. Schmeckt schwach bitter, ist nicht hygroskopisch. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und $CHCl_3$, C_6H_6, CH_3COOH. $[\alpha]_D^{20} = +101{,}75$. Starkes Reduktionsvermögen.

β-Glucose-Pentaacetat: Aus wasserfreier Glucose und Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat auf dem Wasserbade oder durch Eintragen in Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0°. Fp. 130 bis 131°. Schmeckt bitter. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, $CH_3—COOH$, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, C_6H_6. $[\alpha]_D^{20} = +3{,}66$. Verwandelt sich mit $ZnCl_2$ in die α-Verbindung.

γ-Glucose-Pentaacetat: Wasserfreie Glukose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Weiße Nadeln von Fp. 86°, sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, warmem Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +60°$.

Acetochlor-Glucose. Entsteht aus Glucosepentaacetat und Acetylchlorid beim Sättigen bei —20° mit Chlorwasserstoffgas.

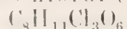
α-Acetobrom-Glucose:



Fp. 79 bis 80°. Leicht zersetzlich.

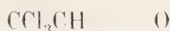
β-Acetobrom-Glucose: Fp. 88 bis 89°, zersetzt sich an der Luft. Wenig löslich in Wasser, Ligroin, besser löslich in Methylalkohol, Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform. $[\alpha]_D^{19} = +198{,}10°$.

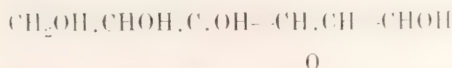
Glucosido-Chloral (Chloralose)



aus Glucose und Chloral bei 100°. 2 isomere Verbindungen, α- und β-Chloralose.

α-Chloralose





Weiße Nadeln vom Fp. 186°, schmeckt stark bitter, löst sich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. $[\alpha]_D^{20} = +19{,}4°$.

β-Chloralose: Glänzende Blättchen vom Fp. 230°, sublimierbar, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, reduziert nicht und zeigt geringe Rechtsdrehung.

Glucose-phenylhydrazon: $C_5H_{11}O_5 . CH = N.NH.C_6H_5$. Aus Phenylhydrazin und Traubenzucker unter Zusatz von Essigsäure. Farblose Nadeln oder Tafeln von Fp. 144 bis 146°. $[\alpha]_D^{20} = -66{,}57°$ (nach 25 Minuten). Schmeckt bitter, leicht löslich in Wasser und Alkohol und konzentrierter HCl, nicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen.

Glucose-α-phenylhydrazon: Fp. 159 bis 160°. $[\alpha]_D^{20} =$ ca. $-49{,}40°$.

Glucose-β-phenylhydrazon: Farblose Nädelchen vom Fp. 140 bis 141°.

Glucose-phenylosazon:

$CH_2OH.(CHOH)_3.C:(N_2HC_6H_5)$
$.CH.(N_2HC_6H_5)$

Büschel feiner, gelber Nadeln vom Fp. 205 bis 207°. $[\alpha]_D^{20} = -0{,}50°$.

d-Glucosamin (Aminoglucose)



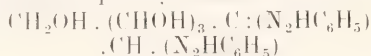
wurde als erste Kohlenhydratverbindung aus tierischen Gewebe isoliert (Ledderhose, 1878). Wird aus Hummerschalen durch Kochen mit konzentrierter HCl erhalten. Wurde synthetisch von Fischer und Leuchs dargestellt, indem aus d-Arabinose und Ammoniumcyanid die d-Glucosaminsäure erhalten wurde, deren Lacton bei der Reduktion Glucosamin ergab. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Glucosephenylozason. Durch salpetrige Säure entsteht Chitose (vgl. diese).

Isoglucosamin: $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2NH_2$ wurde von Fischer durch Reduktion von Phenylglucosazon dargestellt.

Phosphorsäureester der Glucose: $C_6H_{10}O_4(PO_4H_2)_2$ gibt ein Osazon unter Austritt eines Mol. Phosphorsäure. Synthetisch wurde von Neuberg ein Phosphorsäureester der Glucose erhalten, indem er Phosphoroxychlorid in Gegenwart von $CaCO_3$ auf Glucose einwirken ließ. Zusammensetzung $C_6H_{11}O_5.O.PO_3Ca$, läßt sich durch Hefe nicht vergären.

Tannine: Strecker zeigte 1852, daß die Tannine Glucose enthalten. Fischer und Freudenberg erhielten bei der Hydrolyse von sorgfältig gereinigtem Tannin 8% Glucose. Sie schlossen daraus, daß es sich um eine

Pentadigalloylglucose









worin $R = -CO.C_6H_2(OH)_2.O.CO.C_6H_5(OH)_2$







handle.

Methylglucoside: Sie wurden 1893 von E. Fischer entdeckt und bilden den Prototyp der natürlichen Glucoside (vgl. diese). Sie existieren in 2 isomeren Formen, über deren endgültige Konstitution wohl durch die Untersuchung von Boeseken über die Leitfähigkeit der komplexen Borsäureverbindungen und die Messungen der Dissoziationskonstanten durch Michaelis dahin entschieden worden ist, daß das α-Glucosid entgegen den hier angegebenen Armstrongschen Formeln dasjenige ist, das die Methoxyl- resp. bei dem freien Zucker die OH-Gruppe des 1. C-Atoms in cis-Stellung zur OH-Gruppe des 2. C-Atoms enthält.













α-Form













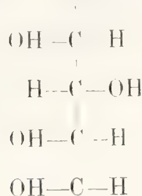
β-Form.

α-Methylglucosid
Fp. 104°. Kristallisiert in langen Nadeln $[\alpha]_D^{20} = -33°$. Wird durch das Enzym der Hefe hydrolysiert.

β-Methylglucosid: Rechtwinklige Prismen vom Fp. 165°. $[\alpha]_D^{20} = +157°$. Wird durch Emulsin gespalten.

Bei der synthetischen Darstellung durch Auflösen von Glucose in kaltem mit trockener Salzsäure gesättigtem Methylalkohol entsteht eine Mischung von 77% der *α*- und 23% der *β*-Form.

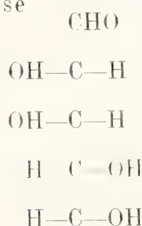
l-Glucose



Kommt im Tierkörper vor, indem sich l-Mannose in l-Glucose umwandelt, wird durch Reduktion der l-Gluconsäure dargestellt. Kleine wasserfreie Prismen vom Fp. 141 bis 143°. Schmeckt süß, ist leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -51,4$. Gärt nicht.

d, l-Glucose: Entsteht teilweise aus d, l-Mannose im Tierkörper. Sirup von süßem Geschmack, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, dreht nicht, nur die Hälfte, und zwar der Anteil der d-Glucose wird vergoren.

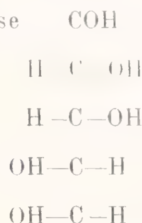
d-Mannose



kommt in den Melassen von Rohrzucker vor und als anhydridartige Kondensationsprodukte in Form der Mannane in der vegetabilischen Steinnuß. Man erhält sie durch Oxydation des Mannits, scheidet sie als Mannosehydrazon ab und zerlegt letzteres durch Benzaldehyd. Sie wird vom menschlichen sowie tierischen Organismus gut verwertet. Rhombische hygroskopische Kristalle vom Fp. 132°. Schmeckt süß, ist in Wasser löslich, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, zeigt starke Multirotation. $[\alpha]_D^{20}$ nach 3 Minuten = 13,6°, nach 6 Stunden = + 15,25°, wird mit Na-Amalgam zu d-Mannit reduziert, mit Br oder HNO_3 entsteht d-Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$. Besitzt starkes Reduktionsvermögen und vergärt mit vielen Hefearten.

d-Mannose-phenylhydrazon: Rhombische Tafeln vom Fp. 186 bis 188°. $[\alpha]_D^{20} = +26,66°$.

l-Mannose

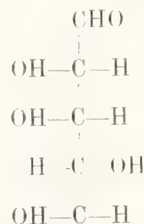


Kommt in der Natur nicht vor, wird bei der Reduktion durch Na-Amalgam in saurer Lösung aus l-Mannonsäurelacton erhalten, wird im Tierkörper in l-Glucose umgewandelt. Sirup, löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht l-Mannit $C_6H_{14}O_6$ und bei der Oxydation l-Mannonsäure, gärt nicht.

l-Mannose-phenylhydrazon: Farblose Kristalle vom Fp. 195°.

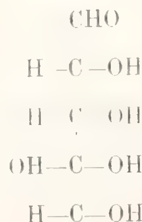
d, l-Mannose: Entsteht durch Reduktion der d, l-Mannonsäure. Weiße Kristalle vom Fp. 132 bis 133°. Schmeckt süß.

d-Gulose:



Entsteht durch Reduktion von d-Gulonsäurelacton mittels Na-Amalgam. Kristalle vom Fp. 165°. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Durch Reduktion erhält man d-Sorbit und durch Oxydation d-Zuckersäure. $[\alpha]_D^{20} = -42,9°$. Gärt nicht.

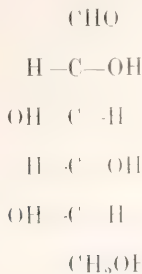
l-Gulose:



Kommt in der Natur nicht vor, wird durch Reduktion mit Na-Amalgam aus l-Gulonsäure dargestellt. Sirup von süßlichem Geschmack, der in flüssiger Luft zu einer glasharten Masse erstarrt. $[\alpha]_D^{20} = -20{,}4^\circ$. Gärt nicht.

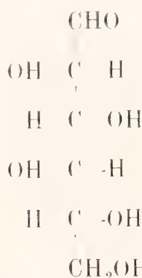
d, l-Gulose: Kommt in der Natur nicht vor, wird durch Reduktion mit Na-Amalgam aus d, l-Gulonsäure dargestellt. Farbloser Sirup.

d-Idose:



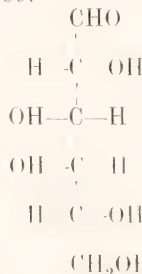
Kommt ebenfalls nicht in der Natur vor, entsteht durch Reduktion des d-Idonsäurelactons und durch Einwirken von Alkali auf d-Gulose und d-Sorbinose. Farbloser Sirup. Gärt nicht.

l-Idose:

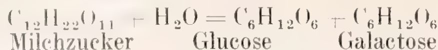


Erhält man bei der Reduktion des l-Idonsäurelactons und durch Einwirken von Alkalien auf l-Gulose und l-Sorbinose. Farbloser Sirup, kein Gärungsvermögen. $[\alpha]_D^{20} = + 7{,}5^\circ$.

d-Galactose:



Ist in glucosidartiger Verbindung ziemlich verbreitet. Entsteht bei der Hydrolyse vieler Polysaccharide, wie Milchzucker, Raffinose, Stachyose, Lupeose usw. Thierfelder nimmt an, daß der im Gehirn vorkommende Zucker, Cerebiose genannt, d-Galactose ist. Man erhält sie durch Hydrolyse des Milchzuckers:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

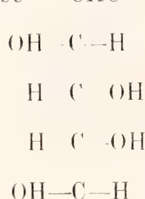
Milchzucker Glucose Galactose

Sie kann nur in kleineren Mengen assimiliert werden. Aus Wasser kristallwasserhaltige Prismen oder Nadeln vom Fp. 118 bis 120°, aus Alkohol kristallwasserfreie Tafeln vom Fp. 161°. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Weingeist, sehr wenig in absolutem Alkohol und Aether. Zeigt Birotation. Der konstante Wert der Drehung ist ca. $[\alpha]_D^{20} = + 83{,}3^\circ$. Tanret gibt drei verschiedene Galactosen an und zwar die α-, β- und δ-Galactose. Bei der Reduktion mit Wasserstoff erhält man in der Hauptsache Dulcit. Halogene liefern d-Galactonsäure. Durch Alkalien entsteht d-Talose und d-Tagatose. d-Galactose gärt, wenn auch langsamer als d-Glucose.

d-Galactose-phenylhydrazon: $C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_6H_5$. Nadeln vom Fp. 158°, bzw. 160 bis 162°. $[\alpha]_D^{20} = -21{,}6^\circ$.

d-Galactose-phenylosazon. Gelbe Nadeln vom Fp. 196 bis 197°, nach Fischer Fp. 186°. $[\alpha]_D^{20}$ in Pyridin-Alkohol $= + 0{,}48^\circ$.

l-Galactose



Kommt in der Natur nicht vor. Man erhält sie durch Reduktion mittels Na-Amalgam aus l-Galactonsäurelacton und durch Vergärung der d, l-Galactose sowie mittels Alkali aus d-Sorbose. Weiße Kristalle vom Fp. 162 bis 163°. Löslich in Wasser, Weingeist, wenig in absolutem Alkohol und sehr wenig löslich in Methylalkohol. Nach 8 Minuten $[\alpha]_D^{20} = -120^\circ$, konstant $[\alpha]_D^{20} = -73{,}6^\circ$ bis $74{,}7^\circ$. Gärt nicht.

l-Galactosephenylhydrazon, Kristalle vom Fp. 158 bis 160°.

d, l-Galactose: Farblose Kristalle vom Fp. 143 bis 144°. Vergoren wird nur die d-Komponente, man kann also die l-Komponente so erhalten.

d-Talose (Formel siehe Tabelle Seite 790): Durch Reduktion mit Na-Amalgam aus d-Talonsäurelakton und durch Umlagerung aus Galaktose mit Alkali oder Bleioxydhydrat Sirup. Durch Oxydieren erhält man d-Talonsäure $C_6H_{12}O_7$. $[\alpha]_D^{20} = + 13{,}95^\circ$. Gärt nicht.

l-Talose (Formel siehe Tabelle Seite 790): Kommt in der Natur nicht vor, und es wurde nur ihr Derivat, die l-Taloschleimsäure bisher hergestellt.

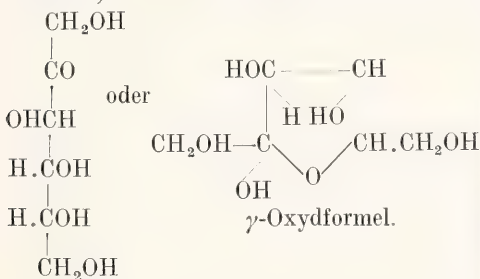
d, l-Talose: Man konnte bisher nur den zugehörigen Alkohol d, l-Talit erhalten.

d-Allose (Formel siehe Tabelle S. 790).

d-Altrose. Diese letzten beiden Aldosen, deren l-Formen unbekannt sind, wurden durch Anwendung der Cyanhydrin- auf die d-Ribose erhalten. Sirup. Geben dasselbe Phenylhydrazon.

B. Ketosen.

d-Fructose (Lävulose, Fruchtzucker, α-Acrose)

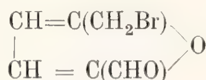


γ-Oxydformel.

Kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor und in gebundener Form als Inulin usw., sowie im Honig. Man erhält sie aus Invertzucker. Der menschliche Organismus verwertet sie ebenso wie Glucose. Sie steigert den Blutdruck und vermindert die Pulsfrequenz. Seidenglänzende, rhombische Nadeln, oder kugelige Aggregate vom Fp. 95°. Beim Stehen im Vakuum erhält man aus dem Sirup Fructosehydrat $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Glyzerin, warmem Alkohol und Methylalkohol. Zeigt Birotation.

$$[\alpha]_D^{20} = -92^0.$$

Durch Reduzieren mittels Na-Amalgam entstehen d-Sorbit und d-Mannit und zwar zu gleichen Teilen. Mittels Salpetersäure erhält man Ameisen-, Oxal-, Trauben-, Mesowein-, Glycolsäure. Reagiert mit HBr in ätherischer Lösung unter Bildung von Brommethylfurfuraldehyd:

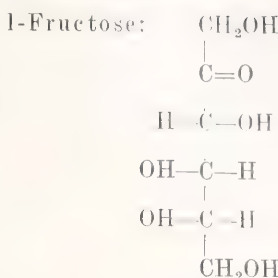


Wird ebenso wie d-Glukose, auch von denselben Heferassen vergoren. Fruktose ruft Milchsäuregärung hervor und wird durch Zymase vergoren.

d-Fructose-phenylhydrazon: $CH_2—OH — (CHOH)_3 — C(NH_2C_6H_5)CH_2OH$. Weiße Nadeln.

d-Fructosemethyl-phenylosazon: Gelbrote Nadeln vom Fp. 159. $[\alpha]_D^{20} = 140^0$.

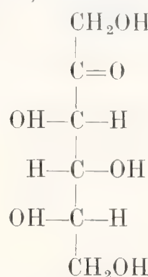
l-Fructose:



Kommt in der Natur nicht vor. Wird durch Reduktion des l-Glucosons erhalten.

d, l-Fructose: War zuerst als α-Akrose bekannt. Weißer Sirup. Löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert und vergärt zur Hälfte, und zwar nur die d-Komponente.

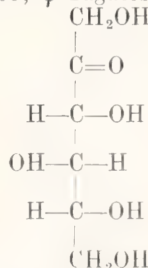
d-Sorbinose, d-Sorbose:



wird mittels Alkali aus d-Gulose, d-Idose und l-Galactose dargestellt, sowie durch Vergärung von reinem Mannit mit Bacterium xylinum. Sie wird im Organismus nur schwer verarbeitet. Rhombische Kristalle vom Fp. 154°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = -47{,}829$. Durch Reduktion mit Na-Amalgam erhält man d-Sorbit und d-Idit, durch Oxydation mit Cl oder Ag_2O Glykolsäure. Gärt nicht.

d-Sorbinose-phenylosazon: Gelbe Nadeln vom Fp. 164°. $[\alpha]_D^{20} = -6^0$.

l-Sorbinose, ψ-Tagatose

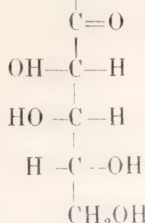


optischer Antipode der vorhergehenden, entsteht aus d-Galactose durch Umlagerung mit KOH bei 70°. Rhombische Kristalle vom Fp. 154 bis 156°. Schmeckt süß. $[\alpha]_{17}^{D} = +42{,}3$. Durch Reduzieren mit Na-Amalgam erhält man l-Idit und l-Sorbit. Gärt nicht mit Hefe.

d, l-Sorbinose: Weiße Kristalle vom Fp. 154°.

Glutose: Wird durch Einwirken verdünnter Alkalien auf d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose dargestellt. Gelbe amorphe Masse, die sich in Wasser löst.

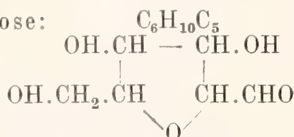
d-Tagatose:



erhält man durch Einwirkung von Alkalien aus d-Galactose. Weiße Kristalle vom Fp. 124°. Schmeckt süß. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20}$ bei 22° = 1° und bei 60° = 2,6°. Reduziert Fehlingsche Lösung, gärt nicht.

l-Tagatose: $C_6H_{12}O_6$. Wird durch Einwirken von Alkalien aus d-Sorbinose dargestellt.

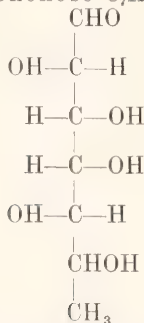
Chitose: $C_6H_{10}C_5$



Ist in der Natur nicht vorhanden, entsteht sekundär durch Säurehydrolyse aus dem Chitin, dem Hauptbestandteil der Insekten-, Krebs- und Hummerpanzer. Durch Behandeln von Glucosamin mit Calcium-, Natrium- oder Silbernitrit erhält man chitosehaltigen Sirup.

Methylhexosen.

α-Rhamnohexose $C_7H_{14}O_6$

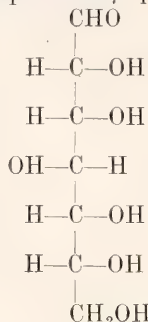


Kommt in der Natur nicht vor. Entsteht durch Reduktion mit Na-Amalgam aus α-Rhamnosekarbonsäure bei saurer Reaktion in kalter Lösung. Farblose Säulen oder Tafeln vom Fp. 180 bis 181°. Schmeckt süß, löst sich in warmem Methylalkohol, ist in Alkohol schwer löslich, $[\alpha]_D^{20} = -61,4°$ nach 12 Stunden. Gärt nicht, reduziert Fehlingsche Lösung.

β-Rhamnohexose: $C_7H_{14}O_6$.

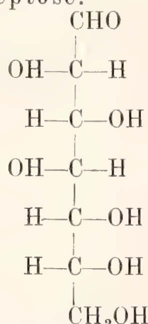
6. Heptosen. Die sämtlichen bis jetzt bekannten Heptosen kommen nicht in der Natur vor, sondern werden synthetisch aus den Lactonen ihrer entsprechenden Säuren durch Reduktion mit Na-Amalgam in saurer Lösung erhalten.

α-Glucoheptose: $C_7H_{14}O_7$



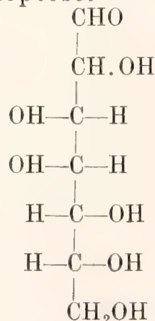
Entsteht durch Reduktion des α-Glucoheptonsäurelaktons, wird im Organismus schwer resorbiert. Trimetrische Tafeln vom Fp. 180 bis 190°. Schmeckt schwach süß, löslich in warmem Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, $[\alpha]_D^{20}$ konstant $= -19,7°$. Reduziert ergibt sie α-Glucoheptit $C_7H_{16}O_7$. Durch Oxydieren mit Brom erhält man α-Glucoheptonsäure. Reduziert Fehlingsche Lösung. Gärt nicht.

β-Glucoheptose:



erhält man aus β-Glucoheptonsäurelacton. Amorpher Körper, der bei der Oxydation β-Pentoxypimelinsäure ergibt.

d-Mannoheptose:



Aus dem Lacton der α-Mannoheptonsäure oder durch Oxydation des Perseits (α-Mannoheptit). Feine Nadeln vom Fp. 134°, schmecken süß. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol $[\alpha]_D^{20} = 68,64°$. Fermente wirken nicht ein.

l-Mannoheptose: Aus dem l-Mannoheptonsäurelakton. Nicht vergärbarer Sirup.

d, l-Mannoheptose: $C_7H_{14}O_7$ entsteht aus den beiden Komponenten.

α-Galaheptose: Aus dem α-Galaktosekarbonsäurelakton. Süß schmeckender Sirup von schwacher Linksdrehung. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Nicht gärungsfähig.

β-Galaheptose: Prismen von Fp. 190° bis 194°. $[\alpha]_D^{20} = -54,5°$.

Volemose: Der zugehörige Alkohol, Volemit, ist in der Natur ziemlich verbreitet. Durch Oxydation mit Br oder HNO_3 entsteht die Volemose, die als solche noch nicht rein dargestellt ist.

Rhamnoheptose (Methylheptose):



Süßer, in Wasser löslicher Sirup. $[\alpha]_D^{20} = 8,4°$.

7. Octosen.

Die Zucker dieser Reihe sind ebenfalls nur durch Synthese bekannt.

α-Glucooctose: Nadeln mit 2 Mol, Wasser vom Fp. 93°. $[\alpha]_D^{20} = -43,9°$.

d-Mannooctose: Sirup von $[\alpha]_D^{20} = -3,3°$.

d-Galaoctose: Blättchen vom Fp. 109 bis 111° und $[\alpha]_D^{20} = -40°$.

8. und 9. Nonosen und Decosen. Nur durch Synthese bekannt.

α-Glucononose: $C_9H_{18}O_9$



















Sirup von schwacher Rechtsdrehung. Gärt nicht.

d-Mannononose:



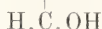


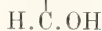










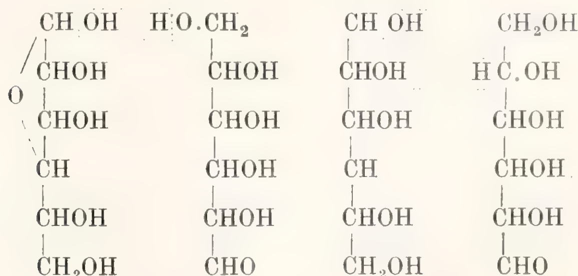




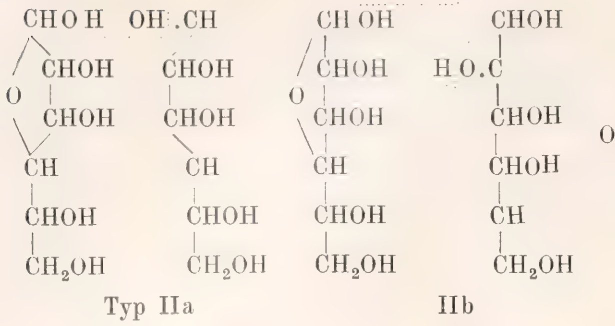
Der Glucose ähnlich. Kugelförmige Aggregate aus Alkohol vom Fp. ca. 130°. $[\alpha]_D^{20} = +50°$. Gärt mit Hefe.

Glucodecose: $C_{10}H_{26}O_{10}$.

5. **Disaccharide.** Die Disaccharide sind Kohlenhydrate, die man sich durch glukosidartige Bindung zweier Monosaccharide unter Wasseraustritt entstanden denkt. Die Verbindungen der beiden Komponenten können in folgender Weise vor sich gehen (an Hexosen erläutert):



Typ Ia Ib

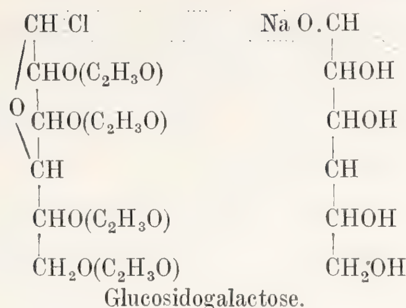


Typ IIa IIb

Es können also die beiden Zucker miteinander sich verbinden, so daß der Wasseraustritt zwischen zwei in Hydratform befindlichen Karbinolgruppen erfolgt, oder es reagiert eine primäre oder sekundäre Alkoholgruppe mit einer in Hydratform befindlichen Karbinolgruppe. Im ersteren Falle ist die Aldehyd- oder Ketongruppe des Zuckers (Typ IIa und b) verschwunden, das Disaccharid reduziert also nicht, im anderen Falle bleibt sie erhalten, der Zucker reduziert also (Typ Ia und b). In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Hexosedisaccharide zusammengestellt:

Zucker	Komponenten	Optische Drehung im Wasser $[a]_D^{20}$
	Disaccharide.	
	Typ I. Aldehydgruppe, erhalten.	
Maltose	Glucose-α-glucosid	+138°
Isomaltose	Glucose-β-glucosid	?
Gentiobiose	Glucose-β-glucosid	+ 9,6°
Cellobiose	Glucose-β-glucosid	+ 34,6°
Lactose	Glucose-β-galactosid	+ 52,5°
Isolactose	Glucose-galactosid	?
Melibiose	Glucose-galactosid	+143°
Turanose	Glucose und Fructose	+ 71,8°
	Typ II. Keine reduzierenden Eigenschaften.	
Rohrzucker	Glucose und Fructose	+ 66,5°
Trehalose	Glucose und Glucose	+197°
	Trisaccharide.	
	Typ I.	
Mannotriose	Glucose + Galactose + Galactose	+167°
Rhamninose	Glucose + Rhamnose + Rhamnose	+ 41°
	Typ II.	
Raffinose	Galactose + Glucose + Fructose	+104°
Gentianose	Glucose + Glucose + Fructose	+ 33°
Melicitose	Glucose + Glucose + Fructose	+ 88,5°
	Tetrasaccharid.	
	Typ II.	
Stachyose	Fructose + Glucose + Galactose + Galactose	+148°

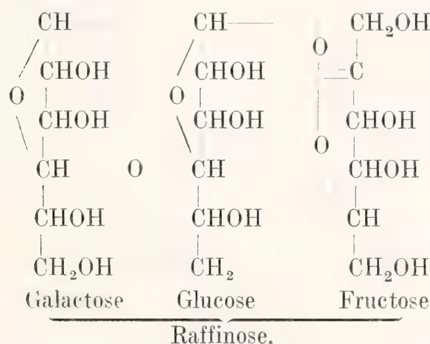
Die meisten Disaccharide kommen fertig gebildet in der Natur vor, synthetisch sind einige dargestellt worden z. B. von Fischer und Armstrong durch Einwirkung der Na-Verbindung eines Zuckers (Galactose) auf Azetochlorglucose.



Glucosidogalactose.

Auch mittels Enzymen ist es gelungen, Disaccharide zu synthetisieren (Croft Hill und Bourquelot und Bridel).

Chemische Eigenschaften der Disaccharide. Die reduzierenden Disaccharide bilden wenig lösliche Phenylosazone, die sich aber schwer reinigen lassen und unscharfe Schmelzpunkte haben; die Hydrazone, auch asymmetrisch disubstituierter Hydrazine, sind sehr gut löslich. Weiter geben sie die Cyanhydrinreaktion und lassen sich analog den Aldosen mit Brom zu Monokarbonsäuren, den Hexosidohexonsäuren, oxydieren. Die freie Aldehydgruppe reagiert auch mit einfachen Alkoholen. So gelang es Fischer und Armstrong ein α-Methylmaltosid zu synthetisieren, das von Emulsin in Glucose und Methylalkohol, von Hefeenzym in Glucose und Methylglucosid gespalten wurde. Reagiert an Stelle eines einfachen Alkohols ein weiteres Monosaccharidmolekül, so entstehen Disaccharide vom Typus der Raffinose.



Raffinose.

Die Disaccharide werden von Wasser leicht, von Alkohol schwer, von Aether gar nicht gelöst. Sie werden von verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung spezifischer Enzyme unter Wasseraufnahme in ihre Monosaccharidkomponenten gespalten.

Die Einwirkung der Enzyme gibt ein bequemes Mittel an die Hand zu entscheiden, ob es sich um Disaccharide α- oder β-glucosidartiger Struktur handelt, da die Maltase nur α-Verbindungen, das Emulsin nur β-Verbindungen spalten. Die Wirksamkeit der Säuren bei der Hydrolyse ist generell, doch nach Säure und Disaccharid verschieden. Die Säurehydrolyse erfolgt nach dem bekannten Wilhelmischen Gesetz (1850):

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \cdot \frac{a}{a - x},$$

d. h. nach der Formel für die monomolekulare Reaktion. Die Fähigkeit der Säuren, den Rohrzucker zu hydrolisieren, ist ihrer elektrischen Leitfähigkeit proportional (Ostwald 1884).

1. Tetrosenderivate.

Glucoapiose: $C_{11}H_{20}O_{10}$. In der Petersilie als Glucosid enthalten, rein noch nicht dargestellt.

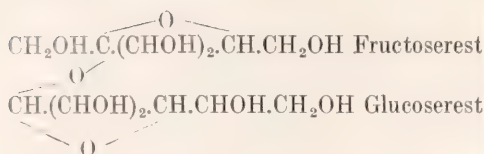
2. Pentosenderivate.

Arabiose: $C_{10}H_{18}O_9$. Entsteht bei der Säurehydrolyse aus den Zwischenprodukten der Arabinsäure. Hygroskopische Masse vom Fp. 75 bis 80°. $[\alpha]_D^{20} = 198{,}8°$.

Manno-Rhamnose (Strophanthobiose): $C_{12}H_{22}O_{10}$. Kommt in den Strophanthusarten als Glucosid vor. Rein noch nicht dargestellt.

3. Hexosenderivate.

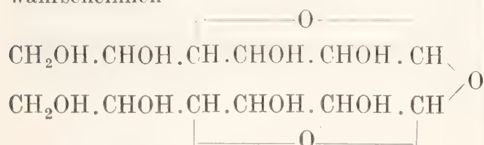
Rohrzucker (Saccharose): $C_{12}H_{22}O_{11}$. Kommt in großen Mengen in der Zuckerrübe und im Zuckerrohr vor. Erstere enthält frisch bis zu 90% ihrer Trockensubstanz an Rohrzucker. Zur Darstellung desselben extrahiert man die sogenannten „Rübenschnitzel“ mit warmem Wasser, scheidet aus dem Extrakt die Verunreinigungen mit Kalk ab und entfernt den Ueberschuß an Kalk durch Kohlensäure; das Filtrat wird mit SO_2 gebleicht und im Vakuum mehrmals zur Kristallisation eingedampft. Aus der nicht mehr kristallisierenden Mutterlauge oder der „Melasse“ wird mit Kalk oder Strontiumhydrat noch eine weitere Menge von Zucker abgeschieden und die Saccharate durch CO_2 zerlegt. Der Rohrzucker wird bestimmt a) durch Gärung, b) durch Polarisation, c) durch Inversion. Unter „Inversion“ versteht man die Spaltung des Rohrzuckers in Dextrose und Lävulose. Dieses Spaltungsprodukt bezeichnet man als „Invertzucker“. In gleicher Weise wird der Rohrzucker auch durch das „Invertin“, ein Hefeenzym, gespalten. Der Rohrzucker kristallisiert gut in monoklinen Kristallen vom Fp. 160 bis 165°. Nicht hygroskopisch. $[\alpha]_D^{20} = +64{,}1°$. Die Drehung ist abhängig vom Lösungsmittel und von anorganischen Beimengungen. Der Rohrzucker reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch zeigt er Mutarotation, gibt keine Verbindung mit Phenylhydrazin und ist widerstandsfähig gegen Alkali, seine Konstitutionsformel ist noch nicht sicher festgestellt. Fischer stellt ihn sich als gleichzeitiges Glucosid und Fructosid vor:



Durch starke Oxydationsmittel wird er vollkommen zerstört, durch Brom entsteht neben Kohle CO_2 und Bromoform. Dauerndes Kochen mit HCl zersetzt ihn in Ameisensäure, Lävulinsäure und Humusstoffe.

Rohrzucker ist erst nach der Inversion der alkoholischen Gärung fähig. Ebenso verhält er sich bei der Milchsäure- und Buttersäuregärung.

Trehalose: $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$. Ist sehr verbreitet in den Fungusarten und im Mutterkorn. Da sie weder Fehlingsche Lösung reduziert, noch ein Phenylosazon bildet, noch mutarotiert, so ist ihre Formel wahrscheinlich



Rhombische Prismen vom Fp. 96,5 bis 97,5°. Kristallwasserfrei, schmilzt sie bei 200°. Schmeckt süß. $[\alpha]_D^{20} = +178,3^0$. Bei der Hydrolyse, die erst nach längerem Kochen mit Säure eintritt, entsteht nur d-Glucose. Zeigt keine alkoholische Gärung; nur ein besonderes Enzym, die Trehalase, welche man aus Aspergillus niger-Kulturen erhält, wirkt vergärend.

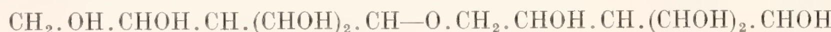
Turanose: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ist in der Melicitose, an Glucose gebunden, enthalten und wird aus ihr durch Inversion dargestellt. Weiße, amorphe, hygroskopische Masse, die bei 65 bis 70° schmilzt. $[\alpha]_D^{20} = +71,8^0$. Gärt nicht, reduziert und wird von Hefe nur schwer angegriffen.

Gentiobiose: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Kommt in der Gentianose neben Fructose vor und wird aus ihr durch partielle Hydrolyse mit Invertin oder H_2SO_4 erhalten. Kristalle vom Fp. 190 bis 195°. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{20} = 9,61^0$. Schmeckt bitter, reduziert Fehlingsche Lösung.

Cellobiose: $C_{12}H_{22}O_{11}$ kommt in der Natur nicht vor, entsteht bei der Acetylierung von Cellulose unter geeigneten Bedingungen als Celluloseoctaacetat und wird daraus durch Hydrolyse mit Alkali erhalten. Mikrokristallinisches Pulver, das sich bei 225° unter Bräunung zersetzt. Schmeckt schwach süß. $[\alpha]_D^{20} = 26,1^0$. Reduziert Fehlingschr Lösung und bildet ein Phenylosazon und Oson genau wie die Maltose, wird durch Emulsin gespalten, ist also wohl ein β-Glucosid. Wird von Hefeenzym nicht angegriffen, wohl aber von Aspergillus niger und Kephirlaktase.

Maltose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ sie ist weit verbreitet im Pflanzenreich: im Reis, in der Sojabohne, in den Rüben, wahrscheinlich als ein Spaltungsprodukt der Stärke, aus der man sie durch die Einwirkung der Diastase darstellen kann. Sie wird auch aus der Glucose durch die Einwirkung von Emulsin in 2 Monaten gebildet. Zur Bestimmung benutzt man ihre Gärungsfähigkeit, ihre optische Aktivität und ihre Reduktionsfähigkeit. Sie wird vom Organismus schnell resorbiert. Sie kristallisiert gewöhnlich als Hydrat, das nur unter Zersetzung sein Kristallwasser abgibt und zeigt steigende Mutarotation.

$[\alpha]_D^{15} = 137,5^0$. Verhält sich chemisch der Glucose ähnlich, die auch durch Inversion aus ihr entsteht. Wird nur durch starke Säurekonzentrationen hydrolysiert. Wird durch Maltase gespalten, ist also ein α-Glucosid. Mit Br oxydiert entsteht Maltobionsäure. Die Maltose addiert Cyanwasserstoff und 8 Acetylgruppen. Wahrscheinliche Formel:



Die Maltose zeigt alkoholische, Milchsäure- und Buttersäuregärung.

Maltosephenylhydrazon: $C_{18}H_{24}O_{10}N$ Feine Nadeln vom Fp. 130°, rechtsdrehend.

Maltosephenylosazon: $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Hellgelbe Nadeln vom Fp. 202 bis 208°. $[\alpha]_D = 1,3^0$.

Isomaltose: Wurde von Fischer künstlich dargestellt durch Kondensation der Glucose mit starken Säuren in der Kälte. Sie soll auch im tierischen Organismus vorkommen. Croft Hill erhielt sie durch Einwirkung eines Hefeextraktes, der Maltase enthielt, auf Glucose nach 3 Monaten. Glasige oder flockige Masse, hygroskopisch, von süßem Geschmack. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. $[\alpha]_D^{20} = 139^0$. Bildet ein Phenylosazon, das leichter löslich ist als das der Maltose. Sie wird nur von Emulsin gespalten, dagegen nicht von den Enzymen der Hefe.

Laktose (Milchzucker): Kommt im Tierreiche in der Milch aller Säugetiere vor, und zwar in einem Prozentgehalt von 1,5 bis 8%. Er wird aus der Milch nach dem Ausfällen des Eiweißes durch Eindampfen des Fil-

trates „der Molken“ gewonnen. Quantitativ wird die Laktose durch ihre Drehung oder durch Reduktion bestimmt. Wird vom Organismus gut verwertet. Kommt in drei Isomeren vor.

α-Modifikation: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Monokline oder rhomboedrische Kristalle, die bei 145 bis 150 unter Zersetzung ihr Kristallwasser verlieren. $[\alpha]_D^{20} = + 52{,}5^0$. Zeigt Mutarotation, die durch Alkalien aufgehoben wird.

β-Modifikation: Kristallisiert wasserfrei. $[\alpha]_D^{20} = + 55^0$.

γ-Modifikation: Entsteht durch schnelles Eindampfen der α-Modifikation bei 108°. $[\alpha]_D^{20} = + 34{,}5^0$. Wird durch Mineralsäuren in Glucose und Galactose gespalten, reduziert Fehlingsche Lösung, bildet ein lösliches Phenylosazon, gibt bei der Oxydation mit Brom eine Lactobionsäure. Wird durch die Lactase vergoren, dagegen wird sie weder durch Maltase, Invertase oder Diastase gespalten. Zeigt Milchsäure- und Buttersäuregärung.

Lactosephenylosazon: Mikroskopische Prismen vom Fp. 200 bis 212°.

Isolactose: Wurde von Fischer und Armstrong aus d-Glukose und d-Galaktose durch Einwirkung der Kephirlaktase erhalten. Ist nur in Form ihres Phenylosazons isoliert worden.

Melibiose: Entsteht neben Fructose durch Hydrolyse der Raffinose, sowie aus Glucose und Azetochlorgalactose. Monokline Kristalle vom Fp. 84 bis 85°. Wasserfrei schmilzt sie bei 93 bis 95°. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{20} = + 129$ bis $142{,}9^0$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Melibit. Wird durch Emulsin langsam hydrolysiert, sowie durch die Melibiase, ein Enzym der untergärigen Hefe, sie ist also ein β-Galactosid.

6. Trisaccharide. 1. Pentosenderivate. Rhamninose: $C_{18}H_{32}O_{14}$. Kommt als Glucosid in den Früchten von Rhamnus infectoria vor. Mit Hilfe eines gleichfalls in den Beeren vorkommenden Enzyms, der Rhamninase wird es in Rhamnetin und Rhamninose gespalten. Weiße Kristalle vom Fp. 135 bis 140°. Geschmack süß, löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = - 41{,}0^0$. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht 1 Mol. Glucose und 2 Mol. Rhamnose. Reduziert Fehlingsche Lösung. Rhamninose läßt sich nicht vergären, auch die gewöhnlichen Enzyme sind wirkungslos.

2. Hexosenderivate. Raffinose (Melitriose): $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. Kommt in den Zuckerrüben, im Baumwollsamenkuchen und in Getreide vor. Feine, weiße Nadeln vom Fp. 118 bis 119°. $[\alpha]_D^{20} = + 104^0$. Löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Reduziert nicht, wird durch starke Mineralsäuren in Fructose, Glucose und Galactose gespalten. Verdünnte Säuren und Invertase spalten sie in Fruktose und Melibiose. Untergärige Hefen vermögen die Raffinose vollständig zu fermentieren.

Melicitose: $C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O$. Kommt in der Manna von Pinus larix vor, aus der sie mit warmem Wasser ausgezogen wird. Kleine, rhombische Nadeln, vom Zersetzungspunkt 200°. Kristallwasserfrei ist der Fp. 148 bis 150°, schmeckt schwach süß. Die Drehung des Anhydrits ist $[\alpha]_D^{20} = + 88{,}5^0$. Bei der Hydrolyse entsteht Fructose und 2 Mol. Glucose. Gärt nicht, Hefe ist ohne Einwirkung.

Gentianose: $C_{18}H_{32}O_{16}$. Kommt in den Enzianwurzeln vor. Süßliche, farblose Platten oder Tafeln vom Fp. 209 bis 210°. $[\alpha]_D^{20} = + 31{,}2^0$. Reduziert nicht, wird durch Invertase und sehr verdünnte Säuren in Fructose und Gentiobiose, durch starke Säuren in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Fructose gespalten.

7. Tetrasaccharide. Stachyose: $C_{24}H_{42}O_{21} + 4\,H_2O$. Findet sich in der Mannaesche und im weißen Jasmin. Wahrscheinlich identisch mit der von Schulze aus den Lupinensamen isolierten Lupeose. Die Stachyose kristallisiert in glänzenden, farblosen Plättchen, die wasserfrei bei 167 bis 170° schmelzen. Schmeckt sehr süß. $[\alpha]_D^{20}$ des Stachyosehydrates $= + 132{,}8^0$, des Stachyoseanhydrits $= + 147{,}9^0$. Alkalien sind ohne Einwirkung. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Salpetersäure oxydiert zu Schleimsäure. Essigsäure und Invertase spalten in Fructose und Mannotriose. Schwefelsäure hydrolysiert zu 1 Mol. Fructose, 1 Mol. Glucose und 2 Mol. Galactose. Hefegärung tritt nicht ein, Emulsin und Kephirlactase spalten.

8. Nichtkristallisierende Polysaccharide. Die nichtkristallisierenden Polysaccharide sind in der einen Gruppe beim Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere von der größten Bedeutung, nämlich die Stärke, die Dextrine, das Glykogen und das Inulin. In der anderen Gruppe bilden sie den Hauptbestandteil der Pflanzenmembranen: die Cellulosen und Hemicellulosen. Sie sind mehr oder weniger lösliche Kolloide, zum Teil aber gänzlich unlösliche Körper von neutraler Reaktion. Alle enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und zerfallen beim Kochen mit Säuren in einfache Zuckerarten.

Stärke (Amylum): $(C_6H_{10}O_5)$. Sie kommt in den verschiedensten Organen der Pflanzen in wechselnden Mengen in Form von Körnchen und Knöllchen vor. In größerer

Menge häuft sie sich in den Knollen der Kartoffel und in Körnern der verschiedenen Getreidearten an.

Beim Erwärmen mit Wasser quellen diese Körner bei 50° auf, lösen sich teilweise und bilden eine opalisierende, filtrierbare Lösung, die den polarisierenden Lichtstrahl nach rechts dreht. Der lösliche Teil der Stärke wird als Granulose, der unlösliche als Stärkecellulose bezeichnet. Aus der wässerigen Lösung fällt Alkohol die lösliche Stärke als amorphes Pulver. Die wässerige Stärkelösung, der sogenannte Stärkekleister, wird durch Jodjodkalium blau gefärbt. Die Färbung rührt von der Bildung der Jodstärke, einer komplexen Verbindung, her, die sich beim Erhitzen zersetzt. Durch Hydrolyse der Stärke mit verdünnten Säuren wird dieselbe zunächst in Dextrin und weiter in d-Glucose gespalten. (Verzuckerung, Kirchhoff, 1811.) Dieser Prozeß wird in den Spiritusbrennereien und Bierbrauereien täglich ausgeführt. Durch Einwirkung der Malzdiastase tritt nur eine partielle Hydrolyse ein. Es bilden sich Maltose und Isomaltose. Durch die Einwirkung von Bacillus macerans lassen sich kristallisierende Kohlehydrate isolieren (Schardinger, Pringsheim). Ein im Mais enthaltenes Ferment, die Glucase, vermag die Stärke zu d-Glucose abzubauen. Die Stärke wird durch Wasserstoffsuperoxyd bei 37° zunächst in Dextrin und dann in Maltose und Oxalsäure übergeführt. Salpetersäure oxydiert zu Zuckersäure und Weinsäure. Rauchende Salpetersäure wirkt nitrierend. Einprozentige Kalilauge verwandelt Stärke in die lösliche Form, in stärkerer Konzentration wirkt sie hydrolysierend. Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natronlauge entsteht Stärkexanthogenat.

Lösliche Stärke: Entsteht aus Stärke durch Erhitzen mit Wasser unter Druck oder durch sehr verdünnte Säuren. $[\alpha]_D^{20} = +195$ bis 202°.

Dextrine: Unter Dextrinen versteht man in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenprodukte bei der Umwandlung der Stärke in Maltose und Dextrose entstehen. Es gibt verschiedene Modifikationen: Amylodextrin, Erythrodextrin und Achroodextrin.

Amylodextrin: Bildet kleine Kriställchen in wässeriger Lösung. $[\alpha]_D^{20} = +193{,}4°$. Zeigt kein Reduktionsvermögen.

Erythrodextrin: Ebenfalls in Sphärokristallen aus heißem Alkohol erhältlich. $[\alpha]_D^{20} = +196°$. Reduktionsvermögen vorhanden, ungefähr = 3% von dem der Maltose. Die Jodreaktion ist rein rotbraun, daher der Name.

Achroodextrin: Kommt vielleicht im Honig vor. Sehr zerfließliche Sphärokristalle, schwach süß schmeckend. Reduktionsvermögen = 10% von dem der Glucose. $[\alpha]_D^{20} = +192°$.

Inulin: Findet sich in Mengen bis zu 45% in den unterirdischen Knollen der Georginen, der Cichorie und der Kompositen. Stärkeähnliches, weißes Pulber, das sich aus alkoholischen Lösungen in Sphärokristallen abscheidet. $[\alpha]_D^{20} = -38{,}8°$. Wird durch verdünnte Säuren in Fructose gespalten.

Glykogen: Stärkeähnliches Kohlehydrat, das die Rolle der Stärke im pflanzlichen Organismus bei den Tieren spielt, wird jedoch auch in einigen Pilzen gefunden. Es wird aus den tierischen Organen nach Pflüger durch Kochen mit Kalilauge und Ausfällen mit Alkohol gewonnen. Weißes, in Wasser mit starker Opaleszenz kolloidal lösliches Pulver, gibt mit Jod eine charakteristische Braunfärbung. $[\alpha]_D^{20} = +196{,}5°$. Wird durch verdünnte Säuren in Dextrin, dann in Maltose, Isomaltose und schließlich in Dextrose hydrolysiert. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, Hefe wirkt nicht vergärend. Gibt mit Salpetersäure Nitroprodukte, bildet eine Dibenzoyl- und Triacetylverbindung.

9. Cellulosen. Die Cellulosen sind resistenzfähige, höhere Kohlenhydrate, welche die Hauptbestandteile der Zellenwände der Pflanze bilden und organisierte Struktur besitzen. Im jungen Zustande bestehen die Zellmembranen aus fast reiner Cellulose, später werden sie von inkrustierenden sogenannten „Ligninsubstanzen" bedeckt. Sie liefern bei der Säurehydrolyse zumeist d-Glucose als Endprodukt.

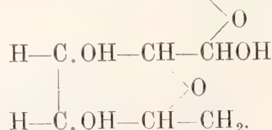
Man unterscheidet nach C. Schwalbe auf Grund der Reduktionsfähigkeit und des Färbevermögens für basische Farbstoffe:

1. Cellulosen und Hydrate: Sehr resistent, kein oder geringes Reduktionsvermögen, daher keine aktive Carbonylgruppe, minimales Anfärbevermögen durch basische Farbstoffe.

2. Hydrocellulosen und deren eventuelle Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, zum Teil leicht hydrolysierbar (Hemicellulosen) geringes Anfärbevermögen.

3. Oxycellulosen und deren Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, Aldehyd- und Ketongruppen, leichtes Färbevermögen für basische Farbstoffe.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$. Eine exakte Konstitutionsformel ist noch nicht ermittelt worden. Die einfachste stammt von Green:



Darstellung: Filtrierpapier von Schleicher und Schüll ist fast reine Cellulose. Aus Pflanzenfasern, z. B. Watte, wird sie durch Digerieren mit verdünnter KOH, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether als weiße amorphe Masse erhalten, während die inkrustierenden Beimengungen entzogen werden. Ebenso entfernt Erhitzen mit Phenolen und Phenoläther die Ligninsubstanzen. Kieselsäurehaltige Pflanzen, z. B. Stroh, müssen erst mit 1½ prozentiger Flußsäure behandelt werden. Im großen wird sie durch Erhitzen von Holz mit Calciumsulfitlösung unter Druck dargestellt (Sulfitcellulose).

Zur Bestimmung benutzt Schwalbe die „Kupferzahl", d. h. das Reduktionsvermögen von 200 ccm 1½ prozentiger Cellulose in Wasser angerührt für 100 ccm Fehlingscher Lösung nach ½ stündigem Kochen.

Die Cellulose wird vom Organismus der Pflanzenfresser durch Bakterien abgebaut und verwertet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Cellulose ist nur im sogenannten Schweizerschen Reagens, einer Kupferoxydammoniaklösung, löslich und daraus bei langsamem Ausscheiden in Sphärokristallen erhältlich. Sie wird daraus durch Säuren und Salze als Acidcellulose gefällt. Eine 1prozentige Lösung dreht im 2-dm Rohr etwa — 20°. Durch Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff wird sie teilweise in Oxycellulose übergeführt. Beim Kochen mit Wasser gibt sie etwas Zucker ab, während sie bei 30 Atm. Druck hydratisiert wird. Durch Alkalien wird die Cellulose mercerisiert, d. h. sie erleidet eine chemische und strukturelle Veränderung. Die Fäden schrumpfen und werden dicker und von größerer Affinität für Farbstoffe. Säuren in starker Konzentration wirken zunächst hydratisierend, später hydrolisierend. Trockene Cellulose bildet mit starker H_2SO_4 „kolloide Cellulose", die mit Wasser vermischt milchige Lösungen ergibt. Säuren und Salze fällen aus. Bei der totalen Hydrolyse mit 41proz. HCl ergibt sie quantitativ d-Glucose (Willstätter). Schwache Salpetersäure wirkt hydratisierend, konzentrierte nitrierend.

Hydrocellulose: Entsteht durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf gewöhnliche Cellulose. Sie ist ein leicht zerreibliches sandiges Pulver. Löst sich leichter in Essigsäureanhydrid, reduziert unter gewissen Darstellungsbedingungen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Kupferzahl 5,2 bis 5,8. Beim Eintauchen von Cellulose in H_2SO_4, die mit ¼ Wasser verdünnt ist, bildet sich Pergament.

Hydratcellulose: Mercerisierte Cellulose. Entsteht durch Wasseraufnahme beim Behandeln von Cellulose mit Alkalien in der Kälte oder durch Regeneration von Viscose. Kupferzahl 1,6 bis 1,9. Läßt sich leichter acetylieren als gewöhnliche Cellulose.

Oxycellulosen: Entstehen durch oxydative Behandlung von Cellulose mit Alkalien oder Säuren. Reduzieren stark, Kupferzahl 7,6 bis 7,9. Geben Verbindungen mit Phenylhydrazin.

Nitrocellulosen: Beim Behandeln von Cellulose mit Nitriersäuregemischen werden 4 bis 12 Nitrogruppen auf das Mol $C_{24}H_{40}O_{20}$ aufgenommen. Sind in Aether, Alkohol zum Teil löslich (Collodium), vollständig in Nitromethan und Aceton. Reduzieren Fehlingsche Lösung.

Die explosive unlösliche Schießbaumwolle ist Cellulosehexanitrat, mit Kampfer gemischt ergibt die Nitrocellulose das leicht brennbare Celluloid.

Acetylcellulosen: Zumeist entstehen aus den Hydratcellulosen Triacetate, z. B. mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid mit Zinkchlorid. Bei ungenügender Einwirkung entstehen Diacetate. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Cellulosexanthogenat (Viscose). Entsteht als Na-Salz durch Behandeln von Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff. Gibt eine wässerige, schwach rechtsdrehende, sehr zähe Lösung, die in der Hitze koaguliert.

10. Industrie der Kohlehydrate. Die Kohlehydrate in ihren verschiedenen Formen sind das Rohmaterial sehr wichtiger und großer Industriegebiete. Die technische Darstellung des Rohrzuckers aus dem Rohre oder der Rübe zerfällt in drei Teile: Saftgewinnung, Saftreinigung und Saftkonzentration. Den Schnitzeln wird der Zucker mit Wasser entzogen, durch „Scheiden" mit Kalk und Saturieren mit SO_2 oder CO_2 wird der Zucker gereinigt und in luftverdünntem Raume der „Dünnsaft" zu „Dicksaft" konzentriert. Nach nochmaliger Saturation wegen der durch das Konzentrieren gestiegenen Alkalität wird „auf Korn verkocht" und die „Füllmasse" in Zentrifugen von dem Sirup getrennt.

Die Stärke wird für die Technik aus Kartoffeln, Weizen, Reis und Mais abgeschieden und durch Verzuckerung mit Schwefelsäure in Stärkezucker oder durch Erhitzen in Röstgummi übergeführt.

Die Bedeutung der Cellulose ergibt sich durch Aufzählung der Betriebe, die sie verwerten: Baumwolle für die Textil- und Färbereiindustrie, ebenso als künstliche Seide aus Nitro- oder Acetatcellulose, sowie als Viscose. Die Papierindustrie gebraucht sie in Form des Holzschliffes und der Lumpen. Die Nitro- und Acetylcellulose werden in der photographischen und Filmindustrie verwertet.

Ebenso ist das Gärungsgewebe (siehe dieses) auf die Kohlehydrate in Form der Kartoffeln (Spiritus), Reis (Arak, Saké), die Gerste (Bier) usw. angewiesen.

11. Physiologie der Kohlehydrate. Die Kohlehydrate bilden neben den Eiweißstoffen die wichtigsten Körper für den Stoffwechsel der lebenden Zellen. Sie werden in ihnen meist in Form der höheren Polysaccharide (Glycogen, Stärke) aufgespeichert, nachdem sie in den Pflanzen unter dem Einfluß der strahlenden Energie durch Vermittlung des Chlorophylls aus Kohlensäure und Wasser entstanden sind.

Der erste Prozeß ist die Bildung von Formaldehyd, eine Reaktion, die von Löb durch die Glimmentladung nachgeahmt worden ist. Man kann wohl als gesichert annehmen, daß durch Aufnahme von NH_3 aus den Kohlenhydraten in den Pflanzen Proteine über die Aminozucker, Aminolaldehyde, Aminosäuren entstehen.

Die pflanzlichen Kohlehydrate werden vom tierischen Organismus zu den Hexosen, d-Glucose, d-Galactose und d-Fructose (und in selteneren Fällen auch zu Pentosen) abgebaut. Er ist derjenige Nährstoff, über den alle zugeführten anderen Nahrungsmittel in die Blutbahn zur Aufspeicherung oder zum vollständigen Abbau übergehen. Der größte Teil des Zuckers wird in der Leber und in den Muskeln als Glycogen aufgespeichert und nur bei Hunger oder starker Arbeit sowie bei Strychninwirkung werden diese Depots angegriffen. Bei sehr kohlehydratreicher Kost findet auch eine Umwandlung von Zucker in Fett statt. Die Bildung von Eiweiß aus Zucker ist nicht erwiesen, dagegen wissen wir durch die Untersuchungen von Lusk, Ringer, Dakin, Cremer, daß im diabetischen Organismus viele Aminosäuren Zucker geben.

Im endgültigen Abbau im gesunden Organismus wird der Zucker zu CO_2 und H_2O umgewandelt. Dieser Abbau geht wohl zunächst ohne Aufnahme von Sauerstoff über die Milchsäure und dient als solcher als Energiespender für die Muskelarbeit. Diese Fähigkeit der sauerstofflosen Energielieferung ist wohl die wichtigste Bedeutung der Kohlehydrate für den Stoffwechsel.

Literatur. ***Richter-Anschütz,*** *11. Aufl., 1909.* — ***F. Beilstein,*** *Handbuch der organischen Chemie. Hamburg und Leipzig 1893 bis 1906.* — ***Emil Abderhalden,*** *Biochemisches Handlexikon, II. Band. Berlin 1911.* — ***E. von Lippmann,*** *Die Chemie der Zuckerarten, 1904.* — ***B. Tollens,*** *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl., 1898.* — ***Meyer-Jacobsohn,*** *Lehrbuch der organischen Chemie, I, 1893.* — ***E Fischer,*** *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, 1884 bis 1908. Berlin 1909.* — ***E. F. Armstrong,*** *Die einfachen Zuckerarten und Glucoside. Berlin 1913.* — ***L. Maquenne,*** *Les sucres et leurs principaux derivées. Paris 1900.* — ***F. Röhmann,*** *Biochemie. Berlin 1908.* — ***C. Oppenheimer,*** *Grundriß der Biochemie. Leipzig 1912. Aus der großen Zahl der Originalarbeiten seien die von* ***Fischer, Tollens, Armstrong, Schwalbe, Neuberg*** *genannt.*

H. Heinrich Franck *und* ***H. Grossmann.***

Kohlen.

1. Definition und Historisches. 2. Chemisch-physikalische Eigenschaften. 3. Kohlenarten: a) Nach praktischen Gesichtspunkten. b) Nach chemisch-physikalischen Gesichtspunkten. c) Nach genetischen Gesichtspunkten. 4. Entstehung der Kohlen: a) Historisches. b) Analoge rezente Bildungen. α) Sapropel (Faulschlamm) und Torf. β) Moortypen. γ) Geographische Verbreitung der Moore. c) Kohlenlager und Vergleichspunkte mit den Torfmooren. α) Pflanzenreste in der Kohle. β) Autochthonie und Allochthonie. γ) Geographisches Vorkommen. δ) Vegetationsverhältnisse der Steinkohlenflora. d) Mattkohlengruppe. e) Kohlen, die eine Mittelstellung zwischen den Kannelkohlen und Glanzkohlen (Humuskohlen) einnehmen. f) Liptobiolithe. 5. Fremdkörper in der Kohle. a) Autochthone Einschlüsse. b) Allochthone Einschlüsse. 6. Zersetzungserscheinungen der Kohlen. 7. Verwendung. 8. a) Vorrat. b) Verbrauch und Erzeugung (Statistisches).

1. Definition und Historisches. Unter Kohlen versteht man (Sedimentär-)Gesteine, ausschließlich oder vorwiegend organischer (fast nur pflanzlicher) Herkunft von sehr verschiedenem geologischem Alter, mit fester bis lockerer Beschaffenheit, die meist schwarz bis braun gefärbt sind und für die Praxis als Brennstoffe brauchbar sind. Die Kohlen bilden einen Teil der von Potonié unter der Bezeichnung Kaustobiolithe[1]) zusammengefaßten fossilen Brennstoffe, zu denen außer den Kohlen (und Torfen) nach ihm noch Petrolea und deren Derivate und die Liptobiolithe gehören (S. 830). Reine Kohlen, d. h. solche, die außer dem natürlichen Aschengehalt keine oder nicht nennenswerte Beimengungen fremden Sediments enthalten, sind nur ein Extremfall einer in der Natur lückenlos vorhandenen Reihe, die von bloßen Kohlensubstanz enthaltenden Sedimenten (Brandschiefer usw.) zur reinen Kohle führt. Unter Umständen, z. B. bei Mangel an Kohlen in einem Lande, lohnt sich auch der Abbau unreiner Kohle (die Fünfkirchener Liaskohle in Ungarn enthält z. B. bis 22% Asche), die vielleicht in anderen Steinkohlenbecken

[1]) Von καιω brenne, βιος Leben und λιθος Stein, also wörtlich brennbares, aus Lebewesen entstandenes (organogenes) Gestein.

als unbauwürdig nicht ausgenutzt werden würde; jedoch sind auch die z. B. in den deutschen Steinkohlenrevieren gewonnenen Kohlen von sehr verschiedener Güte und Reinheit. Die einzelnen Kohlenarten und -sorten werden in Abschnitt 3 und 4 näher betrachtet werden.

Historisches. Die Kohlen, speziell die auffallendste Art dieser, die Steinkohlen, und äußerlich ähnliche sind schon sehr lange bekannt. Schon Theophrast (etwa 315 v. Chr.) erwähnt sie, und nach ihm wurde sie schon damals, also vor über 2000 Jahren, von Schmieden und Erzgießern benutzt. Auch in China war die Kohle und ihre Benutzbarkeit nach Marco Polo (etwa 1280 n. Chr.) lange bekannt. Erst etwa 1500 Jahre nach Theophrast machen sich in Europa die ersten größeren Versuche zur Ausnutzung der Steinkohlen bemerkbar, hervorgerufen durch die sich empfindlich bemerkbar machende Preissteigerung des Brennholzes, das bis dahin allein zu Schmelzprozessen, zur Schmiederei usw. benutzt wurde und daher besonders in Gegenden mit lebhafter Metallindustrie immer schwieriger zu beschaffen war. Der älteste Steinkohlenbergbau ist vielleicht der Zwickauer, der bis ins 10. Jahrhundert zurückverlegt wird (Zwickau vielleicht — Aue des Zwicz, eines slavischen Feuergottes), 1348 aber erst urkundlich erwähnt wird.

In der Aachener Gegend begannen die Aebte des Augustinerklosters Klosterrode bereits 1113 Steinkohlenbergbau, den sie zu hoher Blüte brachten, so daß ihre Anlagen oft als Vorbild galten. 1795 kam er mit der Aufhebung des Klosters zum Erliegen. Nicht viel später oder gleichzeitig begannen die Engländer ihren Kohlenbergbau; um 1183 wurden in Sheffield bereits Steinkohlen zu Schmiedezwecken benutzt. Um die Wende des 12. und 13. Jahrhunderts begann auch in der Lütticher Gegend die Kohlenbenutzung.[1] Der schlesische Bergbau ist viel jünger; in der Waldenburger Gegend wurden zwar schon vor 1594 Schmiedekohlen gewonnen; dagegen fehlt jede Kunde davon für das damals noch sehr holzreiche Oberschlesien, unser zukunftsreichstes Steinkohlengebiet. Ein größerer Kohlenbergbau begann aber erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts, jedoch war noch um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die gewonnene Kohlenmenge durchaus verschwindend gegenüber der heutigen, sich im allgemeinen noch immer steigernden Produktion (vgl. Abschnitt 8b).

2. Chemisch-physikalische Eigenschaften. Chemisch lassen sich die Kohlen nicht einheitlich nach einer gewissen Formel charakterisieren, da sie ein Gemenge sauerstoff- und wasserstoffarmer fester Kohlenwasserstoffe sind. Bei dem Prozeß der Kohlenbildung, der nichts weiter als ein Fortgehen des Vertorfungsprozesses (s. Abschnitt 4b) auch nach Annahme des Kohlencharakters im Verlauf der geologischen Zeiträume ist, wird von den Urmaterialien Wasserstoff und Sauerstoff allmählich immer mehr in Form von Wasser abgegeben und auf diese Weise der Kohlenstoff angereichert. Bei gewissen Kohlenarten bleibt ein höherer Gehalt an Wasserstoff bestehen, demgemäß sie mehr (schwere) Kohlenwasserstoffe (z. B. die Kannelkohlengruppe) enthalten als andere. Nebenher enthält die Kohle noch Wasser, die Braunkohle 30 bis 60 %, die Steinkohle höchstens 7 %. Im allgemeinen nimmt der Wassergehalt mit dem Alter der Kohle ab (ebenso die ihr anhaftende „Bergfeuchtigkeit"). Außerdem enthalten die Kohlen noch akzessorische Mineralien, von denen in Abschnitt 5 die Rede sein wird.

Sehr wichtig ist die Eigenschaft gewisser Kohlen, beim Erhitzen unter Luftabschluß nach Entfernung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe eine zusammenhängende, poröse, bis auf den Aschengehalt aus reinem Kohlenstoff bestehende Gesteinsmasse zu hinterlassen, den Koks. Als Koks im weiteren Sinne bezeichnet man zwar den Destillationsrückstand der Kohlen überhaupt, der also durchaus nicht immer die blähige, poröse Beschaffenheit des Kokses im engeren Sinne hat; unter Kokskohlen speziell versteht man jedoch die Kohlen, die den eigentlichen Koks liefern. Beim Verkoken schmilzt solche Kohle zunächst, gibt dann die Kohlenwasserstoffe u. a. ab („Koksgase"), die jetzt meist in mit den Kokereien verbundenen chemischen Fabriken besonders auf Teer, Teeröle, Benzol, Ammoniak usw. ausgebeutet werden, und hinterläßt als Destillationsrückstand den Koks. Früher wurden die Koksgase ohne weitere Verwertung durch den Schornstein in die Luft entlassen und bildeten wegen des Gehaltes an Teerstoffen, Ammoniak usw. eine wahre Plage für die Umwohner. Man nennt die kokenden Kohlen auch Backkohlen, da der Koks „zusammenbackt"; bei nicht backenden Kohlen hinterbleibt ein pulveriger oder gesinterter (wenig von der ursprünglichen Kohlenform abweichender) Koks. Die prozentuale Menge des hinterbleibenden Koks bezeichnet man als Koksausbeute.

Ueber den Aschengehalt der Kohlen war schon oben gesprochen worden. Gute Steinkohlen haben bis 7 %, mittelgute bis 15 %, schlechte mehr als 15 % Asche.

Weiteres wird noch bei Besprechung der verschiedenen Kohlenarten mitzuteilen sein. Die folgenden Tabellen geben über das im vorigen Gesagte des Näheren Auskunft (auf aschefreie Kohle berechnet); die Tabellen entstammen der Broockmannschen Darstellung in „Entwickelung des niederrheinisch-westfälischen Bergbaues" 1903 Bd. I S. 259).

[1]) Der Sage nach soll ein fremder eisgrauer Mann einem Schmied namens Hullos dort die Bedeutung der Steinkohle gezeigt haben; von diesem soll der französische Name für Kohle Houille herrühren.

	Zusammensetzung C	H	O	Wärmeeinheiten theoretisch	Koksausbeute	Beschaffenheit des Koks
Holz	50	6	44	4500	15	Strukturiert
Torf	55	6	39	5000	30	Pulver
	60	5	35	5700	35	,,
Lignit	65	5	30	6000	40	,,
	70	5	25	6200	45	,,
	72	5	23	6400	48	,,
Braunkohle	74	5	21	6800	50	Pulver
	76	5	19	7100	53	oder
	78	5	17	7400	55	gesintert
Flammkohle	80	5	15	7600	60	gesintert
Gaskohle	82	5	13	7800	63	gebacken
	84	5	11	8000	65	,,
Kokskohle	86	5	9	8300	70	,,
	88	5	7	8500	75	,,
Magerkohle	90	5	5	8800	78	,,
	92	4	4	8700	80	gesintert
	94	3	3	8500	90	Pulver
Anthrazit	96	2	2	8400	95	,,
	98	1	1	8200	98	,,
Graphit	100	—	—	8100	100	,,

Frankreich — Sachsen — Nordamerika — Saarbrücken — Wurm, Inde — England und Schottland — Oberschlesien — Niederschlesien — Rheinland-Westfalen

3. Kohlenarten. Man unterscheidet bei den Kohlen verschiedene Arten und Sorten nach sehr verschiedenen Gesichtspunkten. Man teilt die Kohlen ein nach praktischen, nach chemisch-physikalischen und nach genetischen Gesichtspunkten. Da sich die mit dem einen Prinzip gewonnene Kohlensystematik zum Teil mit der auf andere Weise gewonnenen deckt oder ihr wenigstens entgegenkommt, so ist eine scharfe Scheidung dieser Spezialgruppierungen öfter schwierig, was sich beim Vergleichen des folgenden von selbst ergibt.

3a) Einteilung nach praktischen Gesichtspunkten. Alt ist die Einteilung der Kohlen in Braunkohle und Steinkohle. Ursprünglich ist sie eine rein bergmännische, in zweiter Linie eine geologische Unterscheidungsweise, jedoch hat sich bei den tatsächlich vorhandenen Schwierigkeiten die Sachlage insofern verschoben, als man die Entscheidung, welche von beiden Kohlensorten vorliegt, ins chemische Gebiet hinübergespielt hat. Die beiden Namen spielen zunächst auf rein äußerliche Verhältnisse dieser Kohlenarten an; im ganzen findet man die Steinkohlen in älteren Formationen, die Braunkohlen in jüngeren.

Ueber die von chemischer Seite benutzten Reaktionen gibt die obere Tabelle auf Seite 813 Auskunft.

Die Praktiker unterscheiden bei der Steinkohle (auch bei der Braunkohle) wieder verschiedene Unterarten, die wesentlich auf dem Verhalten des Koksrückstandes und dem Gasreichtum beruhen und neben allgemeinen Namen in den einzelnen Steinkohlenbecken noch besondere Namen führen, die oft gleichzeitig als Namen für Teilhorizonte des Karbons der betreffenden Gegend dienen, da sich gewisse Kohlensorten oft auf bestimmte Horizonte beschränken und die einzelnen Kohlensorten oft in gesetzmäßiger Reihenfolge im Profil der Ablagerungen erscheinen. Man spricht von Sinterkohle, Backkohle und Sandkohle, Namen, die auf die Koksbeschaffenheit anspielen und ohne

	Steinkohle	Braunkohle
Heiße Kalilauge färbt sich	nicht	braun bis dunkelbraun
Verdünnte Salpetersäure färbt sich	kaum	stärker rot
Destillat	ammoniakalisch (basisch)	essigsäurehaltig (sauer)
Wasseraufnahmefähigkeit (Hygroskopizität)	unter 7%, meist nur wenige %	über 10%, oft über 20%
Strich	schwarz bis grau-schwarz	braun

weiteres verständlich sind. Als Beispiel für ein Kohlenbecken mit dem Nacheinanderauftreten der genannten Kohlenarten kann das Ruhrbecken dienen; die oberste Zeile entspricht zugleich den geologisch jungen Kohlen, die darunter stehenden sind sukzessive älter (vgl. die untenstehende Tabelle).

Aus der Tabelle (s. auch S. 812) sieht man weiterhin durch die Rubrik WE. (Wärmeeinheiten, Kalorien), daß unter ähnlichen Verhältnissen der Heizwert der Kohle mit dem Alter zunimmt; doch ist dies nur mit der obigen Beschränkung richtig, da z. B. Anthrazite auch in viel jüngeren Formationen auftreten und selbst im Tertiär schon Steinkohlen oder sehr steinkohlenähnliche Kohlen auftreten, andererseits selbst im Paläozoikum (Rußland) gelegentlich durchaus braunkohlenähnliche Kohlen vorhanden sind. Der Heizwert der Kohlen wird entweder rechnerisch (theoretisch) oder experimentell im Verbrennungskalorimeter ermittelt, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. In der Praxis ist der Heizwert meist bedeutend geringer.

3b) Einteilung nach chemisch-physikalischen Gesichtspunkten. Nach dem im vorigen schon Gesagten (s. auch Abschnitt 2) sind das Wichtigste hier zu Besprechende die Beziehungen zwischen Braunkohle und Steinkohle, und im weiteren Sinne diejenigen zu Torf und den Urmaterialien im frischen Zustand. Die äußerlichen Unterschiede zwischen typischer Stein- und Braunkohle sind allbekannt, sie lassen aber in kritischen Fällen oft im Stich, weil es zum großen Teil von lokalen Bedingungen abhängig ist, wie die Beschaffenheit der betreffenden Kohlen jetzt ist. Zum großen Teil hängt sie vom Alter, von Gebirgsbewegungen, ferner von der Einwirkung vulkanischer Gesteine ab, die den Kohlungsprozeß beschleunigen, modifizieren und früher dem anthrazitisch-graphitischen Stadium entgegenführen können, das immer das Ende aller dieser Prozesse bildet. Man bezeichnet diesen langdauernden Prozeß mit Gümbel als Inkohlung; er kann gewissermaßen als ein sehr langsamer Verkohlungsprozeß bezeichnet werden. Als Verkohlung bezeichnet man mit Potonié die gewaltsame und meist relativ schnelle Fortführung der flüchtigen Bestandteile durch Hitze oder vielleicht noch andere Agenzien; ein Beispiel bietet die Holzkohlenbereitung im Kohlenmeiler, auch der Koksprozeß ist eine Art Verkohlung. Er wird gelegentlich von der Natur selbst vorgenommen, wenn Kohlen mit heißen vulkanischen Ergußgesteinen in Berührung kommen. In diesem Fall tritt eine Verkohlung, Anthrazitisierung oder im extremsten Fall sogar eine Graphitisierung ein. Beim Inkohlungsprozeß bleiben dagegen die durch die Selbstzersetzung gebildeten flüchtigen festen oder flüssigen Bestandteile zum großen Teil an Ort und Stelle und werden weiter modifiziert; unter Bildung von Wasser entweicht ein großer Teil des Sauerstoffs und Wasserstoffs, und es werden auch leichte Kohlenwasserstoffe abgegeben, besonders Methan (CH_4), das sich von den ersten Stadien des Kohlungsprozesses an (als Sumpfgas in Schlamm, Torf usw.) bis zum Steinkohlenstadium bildet und die von dem Bergmann gefürchteten Schlagwetter erzeugt, indem es mit der Luft explosive Gemenge bildet. Das Endprodukt bildet auch in diesem Fall das anthrazitisch-graphitische Stadium.

Die genannten Verhältnisse werden durch die beigegebenen Tabellen bequem veranschaulicht.

In Wirklichkeit sind die Unterschiede zwischen Braun- und Steinkohle nicht scharf, sondern fließend. Man kann trotz der von chemischer Seite dagegen erhobenen Ein-

Kohlenart	Koks	Gasgehalt		Kalorien (W. E.) ca.
Gasflammkohle	gesintert	Sinterkohle	35—45%	7600
Gaskohle	gebacken	Backkohle	33—35 (37)%	7800—8000
Fettkohle	,,	,,	20—33%	8400
Magerkohle	meist gesintert	meist Sinterkohle	unter 15%	8700
Anthrazit	Pulver	Sandkohle	5—10%	8400

wände annehmen, daß die in der Tabelle S. 812 erwähnten Kohlenarten nur Stadien in einem und demselben fortlaufenden Prozesse darstellen. Donath z. B. behauptet nämlich, daß Braunkohle, d. h. die jüngere meist tertiäre Braunkohle, nicht in Steinkohle übergehen könne (daß also umgekehrt die Steinkohle kein Braunkohlenstadium durchgemacht habe), weil Steinkohle ligninfrei (holzstoffrei) sei, Lignin aber in der Braunkohle wesentlich und leicht nachweisbar sei. Er schließt daraus auf eine Nichtverholzung der Steinkohlenbäume und auf ein prinzipiell anderes Urmaterial von Stein- und Braunkohlen. Bei dieser Behauptung erscheint besonders die Annahme willkürlich, daß das Lignin ein chemisch so beständiger Körper sei, daß es in den undenklich viel älteren Steinkohlen noch ebenso gut und viel erhalten sein müsse als in den Braunkohlen. Ein viel wichtigerer prinzipieller Unterschied zwischen paläozoischer Kohle liegt in dem starken Gehalt der Braunkohlen an Harz, das sogar oft in großen Stücken darin sichtbar ist; dieses fehlt den Steinkohlen meist schon aus dem Grunde, weil es nach der Anatomie der Gewächse der Steinkohlenzeit noch nicht nennenswerte Harzmengen gab; solche finden sich im Paläozoikum in merkbarer Menge höchstens in Sporen und Pollen (s. unter Liptobiolithe, Abschnitt 4f). Die Unterschiede zwischen beiden Kohlenarten werden aber u. a. fließend besonders durch die Art des Auftretens in den geologischen Formationen, wovon in Abschnitt 4c die Rede sein wird.

Ueber den verschiedenen Gasgehalt, die Verkokbarkeit, war schon früher gesprochen worden. Eine Sonderstellung nehmen unter den Kohlen noch die Mattkohlen der Kannelkohlengruppe ein, die sich durch matte Farbe, große Zähigkeit und den Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen auszeichnen. Sie werden besser in einem besonderen Abschnitt behandelt (S. 827), ebenso wie die der Entstehung nach ganz verschiedenen Liptobiolithe mit infolge von Harz- und Wachsbestandteilen ähnlichem chemischem Verhalten. Dort wird auch von einigen eine Sonderstellung einnehmenden Kohlenarten, wie Gagat (Jet) usw. die Rede sein.

3c) Kohlenarten nach genetischen Gesichtspunkten. Die Gruppierung der verschiedenen Kohlenarten nach genetischen Gesichtspunkten ist die wichtigste, da sie sich auf die Verschiedenheit und die Eigentümlichkeiten der Urmaterialien gründet und auf diese Weise Vergleiche mit den jüngeren analogen Bildungen zuläßt, deren Entstehung aus gewissen Urmaterialien wir zum Teil noch heute ante oculos zu verfolgen in der Lage sind. Die Aufgabe des Forschers, der diesen Weg beschreiten will, besteht daher zunächst in der Beantwortung der Frage, aus was für Material die Kohlen bestehen, ferner, was für Umwandlungsprozesse dieses Material durchgemacht hat bezw. noch durchmacht. Zum großen Teil deckt sich dieses Problem also mit der Frage nach der Entstehung der Kohlen. Wir können daher dieses Kapitel am besten und, um Wiederholungen zu vermeiden, im Zusammenhang mit diesen Fragen im folgenden Abschnitt abhandeln.[1])

4. Entstehung der Kohlenlager. 4a) Historisches über die Ansichten zur Entstehung der Kohle. Bei dem langen Bekanntsein der Kohlen haben sich die Forscher auch früh die Frage nach deren Bildungsweise vorgelegt. Es können hier natürlich nur einige der wichtigeren genannt werden. Agricola, ein Zeitgenosse Luthers, erklärte die Steinkohle für verdichtetes Erdöl, sein Zeitgenosse Val. Cordus († 1544) dagegen nahm schon pflanzlichen Ursprung an, wie auch Balthasar Klein (1592) die Steinkohle für aus Holz entstanden ansah. Obwohl auch spätere Autoren wie Scheuchzer (1709), Beroldingen (1778) und dessen Zeitgenosse de Luc sich in gleichem Sinne aussprachen, begegnen wir doch noch weit später den abenteuerlichsten Anschauungen. Beroldingen, ein trefflicher Beobachter der Natur, hatte schon die Kohle als ehemaligen Torf angesprochen, der später über Braunkohle in Steinkohle übergegangen sei; de Luc hatte gleich ihm ferner die Ansicht der Entstehung der Kohlen in situ (Autochthonie) bereits angenommen. Ebenso oder ähnlich äußern sich der Engländer Williams, später der geniale Botaniker Ad. Brongniart, der Vater der Paläobotanik. Demgegenüber muten andere Anschauungen um so sonderbarer an. Bei vielen dieser bemerkt man die hindernde Verquickung der biblischen Sintflutsage mit unserer Frage, wie überhaupt mit der Geologie. Ein unbekannter Autor nahm zwar den pflanzlichen Ursprung an, meinte aber, daß aus den überlagernden Massen eindringende Schwefelsäure die Kohlung besorgt hätte. Patrin nahm an, daß die abwechselnde Lagerung von Kohle, Schiefer usw. durch abwechselnde Eruptionen von bituminösen und erdigen Materialien aus submarinen Vulkanen hervorgegangen sei. Die Sintflutvorstellung brachte auch verschiedene Autoren zu der Anschauung, daß die Kohle aus zusammengeschwemmten Materialien bestehe (Kidd, Conybeare, Sternberg, und die Hypothese wurde später durch Lyell und durch französische Forscher wie Fayol, Grand'Eury bis in unsere Tage zu hohem Ansehen gebracht. Dagegen vertritt Petzholdt in seinen halb vergessenen Arbeiten den Standpunkt der Entstehung an Ort und Stelle (Autochthonie). Wichtig sind besonders dann die Arbeiten der Autoren, die an der Kohle selbst nachzuweisen suchten, daß sie aus Pflanzen-

[1]) Für das Folgende vgl. besonders Potonié, Entstehung der Steinkohle. 5. Aufl. 1910; ferner Stevenson, Formation of coal beds I—IV. 1911 bis 1913. Ferner die ebenfalls hinten angeführten Abhandlungen von Gümbel, Bertrand u. a.

resten bestände, sich wie stark zersetzter Torf verhalte. Schon Link hatte 1838 auf Anregung L. von Buchs diesen Nachweis geführt; eine umfangreiche Abhandlung veröffentlichte dann 1848 H. R. Göppert als Preisschrift der holländischen Akademie, die auf Anerkennung der Torftheorie unter Berücksichtigung zahlreicher Details hinauskam und den geschulten Paläobotaniker verrät; auch Dawson gelangte zu ähnlichen Schlüssen. Von Bedeutung sind weiter die Arbeiten einiger Amerikaner, wie Logan und besonders Rogers, später von Lesquereux, von denen die beiden ersten zuerst die Bedeutung der Underclays (Stigmarienböden) im Liegenden der Flöze erkannten. Ueberaus wertvoll sind dann später die Untersuchungen C. Eg. Bertrands, der die Kohlen in Dünnschliffen untersuchte und zuerst das Wasser und die Zusammensetzung der Kannel- und Bogheadkohlengruppe erkannte. Von unvergänglichem Werte ist die Abhandlung C. v. Gümbels (Textur der Mineralkohlen, 1881), der für die damals wie früher akuten Probleme in der Kohlenentstehungsfrage: ob an Ort und Stelle entstanden oder angeschwemmt, die allgemein akzeptierten Ausdrücke autochthon und allochthon einführte. Während die Franzosen, auf Fayols und Grand' Eurys Anschauungen fußend, mit Vorliebe der Allochthonie huldigten, neigte sich das Zünglein der Wage immer mehr auf die Seite der Autochthonisten. Immerhin tauchen noch um die Mitte des 19. Jahrhunderts und später mancherlei sonderbare Ansichten auf, wie die Tangtheorie des Chemikers Mohr, die nur durch die Außerachtlassung der Resultate anderer Forscher „verständlich" erscheint, und die „Barrentheorie" von Ochsenius, der diese von ihm auf die Entstehung der Salzlager angewandte Hypothese auch auf die Kohlenlager ausdehnte. In neuerer Zeit hat besonders Potonié die Frage gefördert und im allgemeinen den Streit zugunsten der Autochthonisten entschieden. Er gab zuletzt in seiner „Entstehung der Steinkohlen" (5. Aufl. 1910) eine zusammenfassende Darstellung des Gegenstandes und eine auf eigenen und den Resultaten früherer Forscher beruhende Klassifikation der Kohlen, die wir im folgenden kennen lernen werden. Des weiteren hat Stevenson (1911 bis 1913) eine umfassendere Abhandlung über den Stoff geschrieben; dieser Autor hat auch das Becken von Commentry, auf das Fayol seine Anschauung über die allochthone Entstehung der Kohlen in Deltas gegründet hatte, neu untersucht und auch für dieses „Modell eines allochthonen Kohlenbeckens" im allgemeinen autochthone Entstehung ausgesprochen.

Nachdem nunmehr also die Erkenntnis vorliegt, daß mindestens die überwiegende Anzahl der fossilen Kohlenlager autochthon sind und ihre Analoga in unseren Torfmooren zu suchen sind, werden wir die Betrachtung in diesem Sinne vornehmen und zunächst einiges über die rezenten analogen Bildungen sagen, dann zu den fossilen übergehen und die Vergleichspunkte mit den jüngeren, direkt kontrollierbaren Bildungen herausholen.

4b) Analoge recente und subfossile Bildungen. Die weite Ausdehnung vieler Kohlenlager oder Kohlenflöze, wie man gewöhnlich sagt, ihre konkordante Einlagerung in die darüber und darunter liegenden Schiefer- und Sandsteinschichten, ihre oft große Strecken hindurch relativ gleichförmige Mächtigkeit[1]) erinnern ungezwungen an unsere Torflagerstätten und Torfmoore. Torfmoore sind Gelände, auf denen Torf in größeren Mengen angehäuft wird. Der Torf entsteht dadurch, daß bei Gegenwart von Wasser die niederfallenden und absterbenden Reste der an Ort und Stelle wachsenden Vegetation eine größere Anhäufung von Humusstoffen verursachen, die wir als Torf bezeichnen. Die Pflanzenteile bleiben zunächst mit der Luft in Berührung und würden also vollständig oder großenteils verschwinden, wenn nicht neue darauf fallende Pflanzenreste und das Wasser sie vor weiterer Verwesung schützten. Sie werden zu einer braunen bis schwarzen mehr und mehr homogen werdenden Masse umgewandelt, die wir als Torf bezeichnen, den Prozeß als Vertorfungsprozeß. Das Wesen dieses Prozesses wird klarer, wenn man andere verwandte Prozesse daneben setzt, die wir ebenfalls zum Verständnis des Gesamtproblems benötigen. Potonié hat diese in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt und für die einzelnen Prozesse und deren Endprodukte Namen geschaffen oder angenommen, die von der Mehrzahl der deutschen Geologischen Landesanstalten zum allgemeinen Gebrauch akzeptiert sind und die wir daher im folgenden in dem Potoniéschen Sinne gebrauchen werden. An Hand dieser Tabelle können wir auch die uns speziell interessierenden Fälle näher besprechen.

Tabelle auf Seite 816.

α) Sapropel (Faulschlamm) und Torf. Nennenswerte Mengen von Material entstehen nur durch die in der Tabelle als Vertorfung und Fäulnis bezeichneten Prozesse. Der Vertorfungsprozeß, der im Grunde nichts weiter als ein Inkohlungsprozeß ist, war oben schon kurz charakterisiert worden.[2]) Der Fäulnisprozeß unterscheidet sich von diesem dadurch, daß die Materialien sofort ganz oder weitgehend vom Luftsauerstoff abgeschlossen werden, und also im ganzen nur einen Selbstzersetzungsprozeß durchmachen. Diese Bedingungen sind für die meist mikroskopischen Wasserorganismen in

[1]) Störungen der Gleichförmigkeit der Mächtigkeit sind besonders in Binnenbecken häufiger; Flözvertaubungen (oft durch Auswaschungen), „Riegel"bildungen, Verdrückungen sind nicht selten; öfter beobachtet man eine allmähliche Mächtigkeitsabnahme bis zum Verschwinden des Flözes (Auskeilen) usw.

[2]) Ueber die sogenannten Steinkohlenbakterien s. S. 820.

	Bezeichnung der Prozesse	Verhalten des O	Verhalten des H_2O	Es handelt sich kurz	Entstehende Gesteine
Prozesse, denen besonders Land- und Sumpfpflanzen ausgesetzt sind:	Verwesung findet statt	bei voller Gegenwart von O	und Vorhandensein von Feuchtigkeit	um eine vollständige Oxydation	Es bleiben keine brennbaren C-haltigen Produkte zurück, unter Umständen höchstens Liptobiolithe
	Vermoderung findet statt	bei Gegenwart von weniger O		↕ — Inkohlung	Feste Verbindungen, die C-reiche Kohlenwasserstoffe ergeben — Moder — Humus
	Vertorfung findet statt	zunächst bei Gegenwart, sodann bei Abschluß von O	und zunächst bei Gegenwart von Feuchtigkeit, sodann in stagnierendem Wasser	wesentlich um Destillationen: Reduktionen — Inkohlung	Torf — Humus
Prozeß, dem besonders die echten Wasserorganismen ausgesetzt sind:	Fäulnis findet statt	bei Abschluß von O	und in stagnierendem Wasser	Bituminierung	Feste Verbindungen, die C-ärmere (H-reichere) Kohlenwasserstoffe liefern — Sapropelite

stehenden oder fast stehenden Gewässern erfüllt, die alsbald nach dem Absterben zu Boden sinken und gemengt mit Resten höherer Wasserpflanzen und durch den Wind zugetragener Pollen und Sporen höherer Gewächse einen Schlamm bilden, der später durch Auflagerung anderer Massen oder durch Schwund des aufliegenden Wassers fester wird, zunächst zu einer gelatinös-elastischen Masse, später zu einem steinfesten, außerordentlich zähen Material. Den Schlamm nennt man im Anschluß an den Fäulnisprozeß Faulschlamm oder Sapropel, das zweite Stadium Faulgallert oder Saprokoll. Die Natur der Sache bringt es mit sich, daß Torf- und Faulschlammbildungen oft in gesetzmäßiger Folge an derselben Stelle auftreten, wie wir gleich sehen werden, und so sind beide Bildungen oft nicht unterschieden und als Torf bezeichnet worden. Es bestehen jedoch zwischen ihnen nach Maßgabe des verschiedenen Urmaterials und der Verschiedenheit der Prozesse sehr bedeutende Unterschiede, die ebensowohl an den jungen, eben besprochenen rezenten oder subfossilen Bildungen wie an den viel älteren fossilen Analoga, an diesen sogar noch viel mehr, zum Ausdruck kommen. Wir wollen diese Beziehungen ein wenig näher betrachten.

Im frischen Zustande bei schlammiger Beschaffenheit unterscheiden sich torfige und faulschlammige (sapropelitische) Bildungen oft nicht sehr voneinander, die Unterschiede treten aber sofort hervor, wenn man lufttrockenes oder halbwegs lufttrockenes Material herstellt. Der Faulschlamm und solche Bildungen, die davon in größeren Mengen enthalten, trocknen zu einer dunklen, matten und außerordentlich zähen Masse zusammen, die sich nur sehr schwer zerkleinern läßt. Diese Zähigkeit rührt her von den vielen gallertigen Bestandteilen der Mikrofauna und Mikroflora, die namentlich das Plankton des Wassers dem Faulschlamm liefert. In chemischer Beziehung zeigt sich, daß faulschlammartige Gesteine und Bildungen (Sapropelite) bedeutend mehr schwere und überhaupt mehr Kohlenwasserstoffe enthalten als Torfgebilde. Der Grund hierfür liegt in dem Oelgehalt vieler der kleinen Wasserorganismen, von denen die Oeltropfen der Diatomeen ein Beispiel bilden.

Ganz anders verhalten sich auch in physikalischer Hinsicht torfige Bildungen, die also aus höheren und fast ausnahmslos größeren wasser- und feuchtigkeitliebenden Pflanzen hervorgehen. Der Torf in der reifsten Form liefert nicht ein mattes Produkt bei Lufttrocknung und auch keine derartig hornartig zähe Masse, wie das Sapropel. Der Torf in reifster Form ist in der Natur nicht gerade häufig; in Nestern, Ritzen und Lagen innerhalb der Torflager, als Absatz aus den durch die Humuslösungen schwarz gefärbten Torfwassern (Schwarzwässern) findet sich das unter dem Namen Dopplerit bekannte glänzend schwarze, fast steinkohlenähnliche, sehr brüchige und spröde

Mineral, das wir als eine Art Endprodukt des Vertorfungsprozesses, als Torf in reifster Form, ansehen können. Man kann eine derartige Substanz auch leicht künstlich herstellen, indem man Torf mit Alkalien auslaugt und die entstehende braune Lösung von Humusverbindungen mit Salzsäure ausfällt, den Niederschlag auf einem Filter sammelt und trocknet.

Ein sehr handgreiflicher weiterer chemischer Unterschied zwischen Sapropeliten und Humusablagerungen, zu denen ja auch die Torflager gehören, wäre noch zu erwähnen Die Faulschlamme wirken reduzierend, Torf-(Humus-)bildungen oxydierend auf die darin befindlichen Stoffe. So wird z. B. ein verrosteter Eisengegenstand in Faulschlamm lagernd des Rostes beraubt bezw. ein blank hineingebrachter hält sich unverändert; in Torflagern werden Eisengegenstände zerstört. Man kann daher bei Sapropelbildungen geradezu von einer konservierenden Kraft sprechen. Diese bringt es mit sich, daß selbst recht empfindliche Organismen und ebenso auch chemische Verbindungen sich erstaunlich lange in solchen Gesteinen konservieren. Noch ungeheuer lange nach der Ablagerung, z. B. noch in dem gallertigen Stadium (Saprokoll), kann man nicht nur die äußeren Formen vieler der aufgehäuften Mikroorganismen erkennen, sondern sogar das Chlorophyll der Pflanzen, insbesondere vieler Algen hält sich. Diese letztere frappierende Erscheinung veranlaßte bei dem bekannten Ehrenberg die Auffassung, daß die Berlin an verschiedenen Stellen unterlagernden diatomeenhaltigen Schlamme noch lebende Kieselalgen enthielten. Ja selbst in tertiären Bildungen dieser Art hat man noch Spuren des Chlorophylls nachweisen können. Wir sahen eben schon, daß diese in Mischung mit Kalk und Humusbildungen auftreten; so ist es auch natürlich, daß sie mit anderen Mineralien gemengt vorkommen. Da die Faulschlammbildungen sich nur in mehr oder weniger ruhigen Gewässern oder Gewässerteilen bilden, indem bewegteres Wasser durch die ständige Sauerstoffzufuhr eine Verwesung und damit ein Verschwinden der zur Ablagerung kommenden organischen Stoffe bewirkt, so ist es verständlich, daß besonders feine tonige Bestandteile mit ihnen gemischt auftreten, die schon in wenig bewegten Wassern fortgeführt werden. Selten dagegen findet man sandige Faulschlammablagerungen, und wenn dies vorkommt, ist der Gehalt an organischer Substanz meistens sehr gering.

Naturgemäß sind in der Natur nicht bloß die erwähnten beiden Extreme Torf und Sapropel vorhanden, sondern diese sind durch alle möglichen Uebergänge miteinander verknüpft, die man auch leicht durch entsprechende Namengebung bezeichnen kann (Torfsapropel, Saprokolltorf usw.). Dieses ist um so mehr der Fall, als, wie schon oben erwähnt, beide Gruppen oft an Ort und Stelle nacheinander entstehen und auf diese Weise an ein und derselben Stelle oft die erwähnten Zwischenstufen sich sehr gut zeigen. Am einfachsten läßt sich das an dem Beispiele der Verlandung eines nicht zu tiefen Binnensees erläutern, wie wir sie z. B. in Norddeutschland zahllos vorfinden, mit allen möglichen Stadien des Verlandungsprozesses. Vielfach liegen diese wannenartigen Seen in einem kalkhaltigen Gelände, womit ein weiterer Faktor in Rechnung kommt, den wir hier gleich mit benutzen können, weil wir auf diese Weise das vollständige Verlandungsprofil eines Sees erhalten. Die Verlandung (Fig. 1) geht in der Weise vor sich, daß vom Ufer her die Wasserpflanzen wie Schilf und andere Röhrichtgewächse, etwas weiter vom Ufer entfernt die tiefer wurzelnden und zum Teil schwimmenden Wasserpflanzen in den See vordringen und schließlich am Ufer bereits mit der Bildung eines Torflagers beginnen. Gleichzeitig geht im Wasser und zwar über den ganzen See hin die Absetzung der Planktonleichen und anderer Wasserorganismen vor sich, denen sich Teile von größeren Wasserpflanzen und von außen her zu-

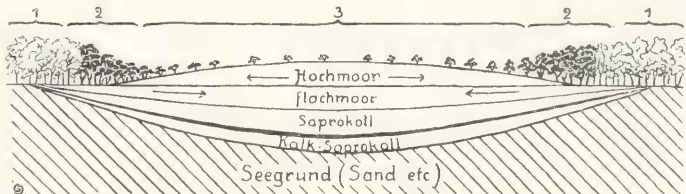


Fig. 1. Schema der Verlandung eines Sees von zwei Seiten her. Die ⇉ deuten die Ausbreitungsrichtung der betreffenden Moortypen an. Die Zahlen oben bezeichnen die sukzessive auftretenden Moortypen (Moorstadien). 1 Flachmoor (als Alnetum), 2 Zwischenmoor (als Betuletum, dann als Pinetum), 3 Hochmoor mit der charakteristischen Aufwölbung und vereinzelten Krüppelkiefern.

fliegender Blütenstaub beimengen. Vermöge des Kalkgehaltes vermag sich in dem Wasser eine ausgedehnte Vegetation kalkabsondernder Pflanzen auszubreiten (Armleuchtergewächse, Chara u. a.); daneben sorgen für die Kalkabscheidung fast sämtliche übrigen im Wasser schwimmenden Pflanzen, indem sie einen Teil der Kohlensäure des im Wasser gelösten doppeltkohlensauren Kalkes assimilieren, wodurch der schwer lösliche einfach kohlensaure Kalk ausfällt.[1]) Es entsteht so an Stellen mit reicher Wasserflora eine Art ständig zu Boden sinkendes Kalkgeriesel, das sich am Grunde des Wassers nebst den organischen Stoffen gemischt absetzt. Wir erhalten also am Boden einen faulschlammhaltigen Kalk (Kalksapropel oder umgekehrt). Im Laufe der Zeit wird der Kalkgehalt des Wassers geringer, zumal die Zufuhr frischen Kalkes durch die Schlammschicht am Boden behindert ist; der sich ablagernde Schlamm wird immer kalkärmer, bis er schließlich in reines Sapropel übergeht. Dieses häuft sich ständig weiter an, bis die Wasserpflanzen über den ganzen See hin in der Lage sind, ihre Wurzeln hineinzusenden, alsdann tritt die Torfbildung in stärkerem Maße hinzu, zunächst entsteht ein Gemisch von Sapropel und Torf, in dem der Torf ständig weiter zu überwiegen beginnt, bis schließlich das ganze Sapropelitlager des Sees von einer Torfschicht bedeckt ist, womit die Verlandung im Prinzip beendet ist und nur noch durch weitere Aufhöhung des Torfes fortschreitet.

Bei uns hört die Torfbildung in diesem Stadium nicht sobald auf, vielmehr beginnt sie mit diesem Stadium erst eigentlich. Ihr Endziel ist in unseren Klimaten in jedem Fall die Hochmoorbildung. Im folgenden werden die wichtigsten Moortypen charakterisiert werden.

β) Verschiedene Moortypen. Man teilt die jetzigen Moore ein in Flachmoore und Hochmoore, zwischen denen als vermittelndes Stadium die Zwischenmoore stehen. Wir können diese verschiedenen Typen oder, vielleicht besser gesagt, Stadien leicht erläutern, wenn wir das Beispiel der Verlandung eines Sees fortsetzen. Das Stadium der Torfbildung, in dem wir vorhin einen vorläufigen Abschluß des Verlandungsprozesses gemacht hatten, entspricht der Flachmoorbildung. Darunter versteht man also Moorbildung innerhalb des nahrungsreichen Grundwasserniveaus. Der Reichtum an Nährstoffen bringt es mit sich, daß anspruchsvolle nahrungsbedürftige große Pflanzen ihr Fortkommen finden, große Sauer- und Süßgräßer, größere Bäume und Sträucher. Man kann bei den Flachmooren die beiden Typen des Wiesenmoors und des Waldmoors unterscheiden. Unter normalen Verhältnissen, z. B. in unserem Beispiel des verlandenden Binnensees findet fast immer Bewaldung statt, und man spricht in solchem Falle von einem Waldflachmoor. Der Hauptbaum der Flachmoore ist bei uns die Erle (Alnus glutinosa), die sowohl in sehr nassen als auch in trockeneren Flachmooren die herrschende Vegetation darstellt. Je nach der Vernässung des Bodens ist die Begleitflora verschieden. Potonié unterscheidet bei den Flachmooren Sumpfflachmoore (mit starker Nässung des Bodens (die Moore sind daher schlecht begehbar) und Standflachmoore, d. h. solche, bei denen der Torfboden fester und trockener ist. Zuweilen geht das trockenere Flachmoor aus dem nassen durch die konsequente Torfaufhöhung hervor, gelegentlich wird aber das Sumpfflachmoorstadium unterdrückt oder tritt sehr stark in den Hintergrund.

Die Bewaldung der sich bei der Verlandung bildenden und in den See vorrückenden Torfdecke findet statt, sobald diese durch die Verfilzung der Gräser usw. die nötige Tragfähigkeit erlangt hat. Dies ist zuweilen schon recht bald der Fall und so beginnt die Besiedelung durch die Erle bereits ziemlich bald. Neben der Erle kommen aber speziell in den Standflachmooren noch eine Reihe anderer Bäume (daher Mischwaldflachmoor), wenn auch nur nebenher, in Frage, wie einzelne Fichten, Taxus, einzelne Eschen, Rhamnus frangula, Sambucus u. a. und ferner die Strauchbirke (Betula pubescens), die aber mehr als Vorläufer des nächsten Stadiums aufzufassen ist. Von der krautigen Flora sind Urtica dioica, Humulus lupulus zu erwähnen, sowie eine ganze Anzahl Farnkräuter (Osmunda regalis, Aspidium filix mas, Asplenum filix femina usw.). Das Fortschreiten der Torfbildung erhöht das Bodenniveau dauernd, und dadurch wird der Boden allmählich beträchtlich über den Stand des Grundwasserniveaus emporgehoben. Dieser Umstand bringt es mit sich, daß allmählich eine Verarmung des Bodens an Nährstoffen eintritt, wodurch natürlich auch ein Vegetationswechsel verursacht wird. Außerdem bemerkt man, wie leicht verständlich, daß der Torfboden auffällig trocken wird. Er trägt zwar immer noch recht hohe Bäume, unter denen jedoch die Erle sehr bald ins Hintertreffen gerät. Sie tritt die Herrschaft an die Strauchbirke (Betula pubescens) ab, neben der andere Bäume zunächst kaum eine Rolle spielen. Die Unterflora dieses Stadiums, auch diejenige trockenerer Flachmoore zeigt viel Verwandtes mit der gewöhnlichen Waldflora. Das Birkenmoorstadium gehört bereits dem Zwischenmoorstadium an und hat im Verhältnis zu der Dauer des Flachmoor- und des bald folgenden Hochmoorstadiums nur eine relativ kurze Lebensdauer. Zu der Birke gesellen sich bald die ersten Kiefern (Pinus silvestris), die bald die Oberhand gewinnen und ihrerseits ziemlich große Bäume bilden. Mit dem Kiefernstadium treten aber alsbald die ersten Zeichen der zukünftigen Hochmoorbildung auf: die Torfmoose (Sphagnen). Zunächst bildet noch unter den hohen Kiefern eine Ericaceenvegetation die wichtigste Unterflora. Die sich allmählich ausbreitenden Sphagnen bringen bald eine neue Vernässung des Bodens mit sich, wuchern besonders stark im

[1]) Dies ist die gewöhnliche Darstellung des Vorganges, der in Wirklichkeit allerdings in anderer Weise verlaufen soll, worauf es aber für uns nicht weiter ankommt.

Schatten der Kiefern und schneiden den Wurzeln die Luft ab, so daß es bald zu Erstickungserscheinungen kommt, die sich äußerlich durch beginnende Verkümmerung und Verkrüppelung der Kiefern zu erkennen geben. Die Moorkiefern, wie überhaupt mit Vorliebe die Moorbäume, haben wagerecht nach allen Seiten ausstrahlende Wurzeln, um der atmosphärischen Luft möglichst nahe zu bleiben, zum Teil auch wohl aus statischen Gründen. Jedoch hilft ihnen diese Eigentümlichkeit nur, solange ihnen die Sphagnen keine Schwierigkeiten machen. Sobald vermöge des steigenden Nahrungsmangels des Bodens diese größere Ausbreitung gewinnen, ist das Schicksal der Kiefern besiegelt. Sieht man von der Seite her auf einen sich an das Hochmoor anschließenden Zwischenmoorkiefernwald, so bemerkt man sehr schön das allmähliche Kleinerwerden und Auseinanderrücken der Kiefern, die schließlich auf dem eigentlichen Hochmoore ganz verschwinden oder nur in einzelnen traurigen Individuen ihr Dasein fristen (s. auch hierzu Fig. 1).

Wie schon aus dem vorigen zu entnehmen, bilden die Sphagnen die Hauptvegetation der Hochmoore, wenigstens im Falle genügender Luftfeuchtigkeit. Ist diese wie z. B. in Nordwestdeutschland groß und das Klima niederschlagsreich, so wachsen die Sphagnen so üppig, daß sie jegliche nennenswerte Strauch- und Baumvegetation unterdrücken und selbst die Kleinsträucher, namentlich die anspruchslosen Ericaceen kümmern zum Teil während sie am Ende des Zwischenmoorstadiums ihre besten Vegetationsbedingungen fanden. Die Sphagnen kann man treffend vermöge ihrer Organisation, als an der Luft lebende Wasserpflanzen bezeichnen. Ihr ganzer Körper ist für das Aufsaugen des atmosphärischen Wassers eingerichtet, und die lebenden Zellen dieser Moose nehmen nur einen kleinen Teil des Gesamtkörpers ein. Allmählich wachsen die Sphagnen ganz bedeutend über das Flachmoorniveau hinaus und bilden eine urglasförmige Erhebung, die dem Hochmoor den Namen eingetragen hat. Manche Hochmoore liegen im Zentrum mehrere Meter (bis 8 m) höher als das randlich umgebende Flachmoor. Dadurch kommt es, daß vom Zentrum des Hochmoors oft bachartige Rinnsale herunterfließen, an deren Ufern sich vermöge des höheren Nährstoffgehaltes, den die stärkere Zersetzung durch das fließende Wasser mit sich bringt, also anspruchsvollere Gewächse, namentlich kleine Birken, kleinere Sauer- und Süßgräser ansiedeln.

Auch bei den Hochmooren unterscheidet Potonié zwei Typen, einen kontinentalen und einen ozeanischen, die er als Landklima- und Seeklimahochmoore bezeichnet. Bei den ersteren erreicht vermöge der größeren Lufttrockenheit das Sphagnenwachstum nicht entfernt eine solche Ueppigkeit wie in dem zweiten Falle, so daß noch größere Bäume und Strauchwerk auf dem Moore zu wachsen in der Lage sind; der zweite Fall entspricht mehr oder weniger dem vorne geschilderten Verhältnis. Die Landklimahochmoore tragen daher mehr Zwischenmoorcharakter oder den der sogenannten toten Hochmoore, d. h. solcher, bei denen durch künstliche Entwässerung das Sphagnenwachstum inhibiert oder geschwächt wurde, wonach dann Kiefern und Bäume mit ähnlichen Ansprüchen vortrefflich darauf gedeihen.

Natürlich brauchen in der Natur die einzelnen Etappen dieses Normalmoorprofils nicht jedesmal erfüllt werden. Unter Umständen bleibt ein großer Teil davon weg. Um ein Beispiel zu nennen, sei an die Verhältnisse erinnert, wie sie zum Teil die so moorreiche Lüneburger Heide bietet. Hier findet man auf dem meist ziemlich sterilen Sande Heidekrautvegetation, die auf die Dauer eine Humusschicht von ziemlicher Nahrungsarmut erzeugt; die Nährstoffe werden durch die häufigen Regenfälle dort leicht in den sehr durchlässigen Boden entführt. Andererseits ist die Humusdecke (Rohhumus oder Trockentorf, weil es sich gewissermaßen um auf dem Trocknen entstandenen Torf handelt) schließlich ziemlich dicht und daher weniger wasserdurchlässig und bietet bei der hervorragenden Luftfeuchtigkeit den Sphagnen oft ohne weiteres zusagende Standorte. Haben sie aber erst einmal festen Fuß gefaßt, so breiten sie sich auch ständig weiter aus, die ganze Gegend mit einem ständig an Höhe und Ausdehnung zunehmenden Hochmoormantel überziehend, der die Heide und etwa sich auf dem Wege findende Waldvegetation unter sich erstickt und so die ganze Gegend schließlich unter einer riesigen Hochmoorfläche begräbt.

γ) Geographische Verbreitung der Moore. In den Lehrbüchern findet man über diesen Punkt die auch noch von Früh und Schröter in ihrem großen Werk über die Schweizer Moore vertretene Ansicht vorgetragen, daß die Moore auf die gemäßigten Zonen beschränkt seien, in den Tropen abgesehen von Vorkommnissen auf höheren Gebirgen aber fehlen. Im allgemeinen ist dem auch so. In den Tropen ist die Geschwindigkeit der Zersetzung der Pflanzenstoffe trotz der kolossalen Materialproduktion, die ja wegen des rapiden Wachstums der Gewächse um ein Vielfaches größer ist als bei uns, dennoch so groß, daß im allgemeinen nennenswerte Humuslager nicht zustande kommen, die man mit unseren Torflagern vergleichen kann. Wie aber neuere Untersuchungen, besonders von Potonié und Koorders, gelehrt haben, fehlen auch in der Ebene in den Tropen Moore nicht vollständig; so ist in Sumatra ein großes Waldmoor nachgewiesen worden, dessen Torf von schlammiger Beschaffenheit ist, sich aber sonst im Prinzip von unseren Flachmoortorfen nicht unterscheidet; auch von Wichmann sind Stellen mit Torf in den Tropen mehrfach angegeben worden. Daß Torfablagerungen in den Tropen aber nicht entfernt die Rolle spielen, wie in gemäßigten Klimaten, scheint nach wie vor wahrscheinlich, obwohl sicher noch manche tropischen Torfmoore, die sich im allgemeinen durch außerordentlich schwierige Zugänglichkeit und Passierbarkeit auszuzeichnen scheinen, der Entdeckung harren. Die Tropenmoorfrage hat ein spezielles Interesse für die Genese der Kohlenlager, insbesondere wegen der Frage nach dem Klima und den Vegetationsbedingungen der Steinkohlenpflanzenwelt.

Danach hätten wir, soweit die Vorkommnisse in der Ebene in Frage kommen, auf der Süd- und Nordhalbkugel je einen großen rings um die Erde herumgehenden Moorgürtel,[1]) der zugleich die gemäßigten Zonen im großen und ganzen kennzeichnet. Auch diese beiden Moorgürtel spielen eine Rolle für die Frage der Verbreitung der Kohlenlager, wie wir nachher sehen werden. Was die Verbreitung der Torfmoore innerhalb der gemäßigten Zonen selbst angeht, so sind die Landstriche die bevorzugten, die sich durch ein ozeanisches Klima auszeichnen und dadurch den Torfmoosen die besten Vegetationsbedingungen bieten. Sphagnenmoore sind in den Tropen überhaupt kaum bekannt, abgesehen von hohen Gebirgslagen.

4c) Kohlenlager und Vergleichspunkte mit den Torfmooren. *α*) Pflanzenreste in der Kohle. Daß die Kohlenlager wie die Torflager aus Pflanzenresten bestehen, davon kann man sich auf verschiedenen Wegen leicht überzeugen; man gewinnt dann einen durchaus ähnlichen Eindruck, wie ihn Torfsubstanz jungen Alters bietet, indem man bemerkt, daß die Steinkohle zum Teil aus einer mehr oder weniger strukturlosen Grundmasse besteht, hervorgegangen aus der vollständigen Zersetzung[2]) (Humifizierung und Inkohlung) der angehäuften Pflanzenteile, und einer großen Anzahl darin verteilter Gewebereste, die den verschiedenen Typen der Steinkohlenflora angehören. Besonders leicht erhalten sich die Holzkörper der Steinkohlenbäume, von denen Bruchteile oft in Form von „Holzkohle“ der eigentlichen glänzenden Steinkohle eingelagert sind. Diese Holzkohle ist auch unter den Namen Faserkohle, mineralische Holzkohle, Araucaritenkohle bekannt. Zum Teil dürfte sie durch Branderscheinungen im Steinkohlenwald (Blitzschläge oder dergleichen) entstanden sein; bei ihrer außerordentlichen chemischen Widerstandsfähigkeit hat sie späterhin keine nennenswerten Veränderungen bis auf mechanische Zerquetschung durch Gebirgsdruck usw. mehr durchgemacht. Diese Holzkohle zeigt unter der Lupe, noch besser unter dem Mikroskop, meist ohne weiteres noch Struktureinzelheiten der Zellen und gestattet zuweilen noch nähere Angaben über die Herkunft von gewissen Gewächsen (Calamiten, Cordaiten usw.). An der Holzkohle hatte schon 1838 der Berliner Botaniker Link auf Anregung Leopolds von Buch die Zusammensetzung der Steinkohle aus höheren Pflanzenresten nach Art des Torfes behauptet, ohne daß seine Mitteilungen vielerseits genügend gewürdigt wurden (Fig. 2).

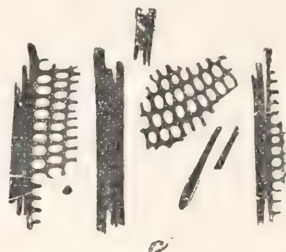


Fig. 2. Strukturzeigende Pflanzenreste aus der Steinkohle. Aus Potonié. Nach Link 1838.

Schwieriger ist es, sich von dem gleichen Verhältnis bei der Glanzkohle selbst zu überzeugen, da deren Homogenität und Undurchsichtigkeit hindernd im Wege steht. Man kann der Kohle durch Dünnschliffe beikommen, jedoch ist die Herstellung solcher aus der oft bröckeligen Glanzkohle sehr schwierig, und man nimmt daher am besten zur Mazeration seine Zuflucht, die man sehr passend mit der Herstellung von Dünnschliffen kombinieren kann, indem man die Kohlendünnschliffe ihrerseits mazerierender Behandlung unterwirft. Gewöhnlich benutzt man zu dem Zwecke das sogenannte Schulzesche Reagens ($HNO_3 + KClO_3$), das bleichend, oxydierend und auflockernd wirkt. Die Kohle erhält durch die Wiederzuführung des Sauerstoffs gewissermaßen ihre ehemalige Torfnatur zurück, und es läßt sich daher aus ihr wie aus Torf durch Alkalien Humuslösung ausziehen, wobei die widerstandsfähigsten Gewebeteile zurückbleiben. Bei der Glanzkohle ist aber die Inkohlung fast durch die ganze Masse soweit fortgeschritten, daß bei der Alkalibehandlung (Ammoniak) fast alle Gewebeteile verschwinden. Gümbel, dem wir eine der wertvollsten in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten verdanken (s. Literaturverzeichnis), nahm statt des Ammoniaks absoluten Alkohol und konservierte auf diese Weise auch empfindlichere Gewebeteile. Oft kann man auch schon ohne Alkali und Ammoniakbehandlung z. B. an (mazerierten) Dünnschliffen das Nötige beobachten. Am widerstandsfähigsten

[1]) Auf der Südhemisphäre tritt dieser leider wenig in die Erscheinung, da in den betreffenden Breiten keine Festlandmassen liegen.

[2]) Die Annahme B. Renaults, daß bei dem Kohlungsprozeß Bakterien eine Rolle spielten, die sogenannten Kohlenbakterien, ist wohl heute von allen Forschern verlassen. Die von Renault als solche gedeuteten Gebilde sind nach Bertrand wohl ausnahmslos körnelige Substanzen mit Scheinstruktur, zum Teil vielleicht anorganische Beimengungen der Kohle. Wie die Verhältnisse der Torfbildung lehren, kann nur in den ersten Anfängen des Vertorfungsprozesses von solchen Agenzien die Rede sein, da schon in geringer Tiefe im Torf sich keinerlei Bakterien mehr finden; schon die antiseptischen Eigenschaften der Humuswässer gestatten keine Existenz von Bakterien.

zeigen sich im allgemeinen Sporen und Pollen.

Auch makroskopisch kann man gelegentlich noch in der bloßen Steinkohle Abdrücke von Steinkohlenpflanzen von allerdings meist schlechter Erhaltung beobachten, namentlich von Rindenabdrücken von Lepidodendren, Sigillarien, Calamiten, Stigmarien usw., die ihrerseits ebenfalls auf die Zusammensetzung der Kohle aus Pflanzenteilen hinweisen. Dasselbe deuten schließlich auch die zahllosen im Nebengestein der Kohlenlager (Hangenden und Liegenden) sich findenden Pflanzenabdrücke an, die man ja von jeher mit den Kohlenlagern selbst mit Recht in Verbindung brachte.

β) Autochthonie und Allochthonie. Eine weitere schon äußerlich außerordentlich in die Augen fallende Analogie mit den Torflagern zeigen die Kohlenlager durch ihre allgemeine, außerordentlich weite gleichmäßige Erstreckung, die sich oft über viele Quadratmeilen verfolgen läßt; in dem gleichen Sinne versteht sich die ebenfalls oft außerordentliche gleichmäßige Mächtigkeit der Kohlenlager. Diese äußerlichen Vergleichspunkte waren es zum großen Teil, die schon Beroldingen und de Luc im 18. Jahrhundert auf die richtige Fährte bezüglich der Kohlenentstehung brachten. Eng verknüpft mit diesen beiden Erscheinungen ist die Frage nach der Autochthonie und Allochthonie der Kohlenlager, d. h. nach der Frage, ob die Kohlenlager an Ort und Stelle entstanden sind oder nicht, also ob sie aus zusammengeschwemmten und transportierten Pflanzenresten entstanden sind, von der wir schon S. 815 kurz gesprochen haben. Die genannten beiden, heute den Geologen sehr geläufigen Bezeichnungen rühren von Gümbel her, der sich seinerzeit im allgemeinen für autochthone Entstehung der Kohlenlager aussprach. Bei der Wichtigkeit und der noch in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts heftigen Umstrittenheit dieser Frage müssen wir etwas dabei verweilen. Außer der bereits oben genannten, oft sehr gleichförmigen Erstreckung wurden für die Autochthonie noch eine Anzahl anderer Umstände angeführt. Zunächst seien erwähnt die sich gelegentlich im Steinkohlengebirge findenden aufrechtstehenden und sogar zum Teil noch mit Wurzeln behafteten Stämme, die z. B. aus dem Karbon von Mittelfrankreich von Grand'Eury in großer Zahl bekannt gemacht wurden, aber sich hier und da auch in allen anderen Steinkohlenbecken finden. Von den Allochthonisten wurde diesem Umstande geringerer Wert beigemessen, indem sie diese aufrechtstehenden Stämme mit den z. B. von Lyell beschriebenen „Lanzen" der die Urwälder durchströmenden Flüsse verglichen, zum Beispiel des Mississippi. Die von diesen Flüssen mitgenommenen Baumstämme schwimmen sehr oft nicht wagerecht im Fluß, sondern stehen schräg aufrecht, oft infolge der Beschwerung der Wurzeln mit Steinen usw.; sie bilden zugleich eine schlimme Gefahr für die Schiffahrt. Die Allochthonisten deuten diese Stämme also in ihrem Sinne. Daß jedoch eine derartige Annahme auch für die aus Frankreich beschriebenen Fälle etwas außerordentlich Gezwungenes an sich hat, lehrt der Vergleich solcher Vorkommnisse mit dem normalen Liegenden vieler Steinkohlenflöze. Besonders in paralischen Steinkohlenbecken beobachtet man im Liegenden fast jedes Steinkohlenflözes den sogenannten Underclay, von dem schon vorn S. 815 kurz die Rede war. Im Gegensatz zum Hangenden der Flöze, das sich bei schiefriger Beschaffenheit als leicht und normal spaltender Tonschiefer zeigt, bemerkt man, daß das Liegende oft nicht nach der Schichtfläche spaltet, sondern unregelmäßig klüftet. Der Grund hierfür liegt in zahllosen glänzenden kohligen schmalen Bändern, die das Liegende kreuz und quer in großer Menge durchziehen. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß diese Bänder die wurzelartigen Anhänge der Stigmarien, der Wurzelstöcke der großen karbonischen Lepidophyten, darstellen. Sehr häufig findet man noch die Stigmarien selbst im Liegenden und beobachtet dann, daß von diesen die genannten Bänder ausgehen. Ist schon der allgemeine Eindruck derartig, als ob diese Wurzeln noch so im Gestein stecken, wie sie ehemals darin gewachsen sind, so führen weitere Ueberlegungen ebenfalls zu demselben Resultat. Es können natürlich manchmal auch andere Wurzeln in Frage kommen. Wir wissen aus der Anatomie der Stigmarienanhängsel, daß diese außerordentlich hinfällige und leicht abreißende Gebilde gewesen sein müssen. Aus diesem Grunde erscheint die Annahme, daß etwa die Stigmarien nebst ihren Anhängseln mit dem Ton sedimentiert worden seien, ausgeschlossen. In dem Falle, wo wir weiter transportierte Steinkohlenpflanzenreste finden, zeigen sich die Stigmarien stets ohne die Anhängsel, also bloß als die bekannten benarbten Wurzelstöcke (s. Bd. VII, S. 433). Der Stigmarienboden oder Wurzelboden, wie wir ihn allgemeiner bezeichnen können, ist also entschieden als autochthon anzusprechen.

Die Bedeutung des Stigmarienbodens wurde zuerst von einigen Amerikanern, wie schon S. 815 erwähnt, erkannt, von Rogers und Logan. Analoge Erscheinungen finden sich im Liegenden jüngerer Kohlenflöze mit Regelmäßigkeit verbreitet. Natürlich sind es in den jüngeren Formationen

die Wurzeln anderer Gewächse, die die Wurzelböden unter den Flözen liefern. Unter Steinkohlenflözen des Jura und auch unter Braunkohlenflözen des Tertiärs hat man Wurzelböden nachgewiesen, die denjenigen im Liegenden unserer jungen Torflager sehr ähnlich sehen, in denen sie meist von Schilf und Röhrichtgewächsen gebildet werden. Da wir wissen, daß im Falle des Vorhandenseins eines solchen Wurzelbodens das Torflager entschieden autochthoner Entstehung ist, so erscheint der Analogieschluß in bezug auf die älteren Kohlenlager von selbst gegeben.



Fig. 3. Autochthone Baumstümpfe mit Stigmarien aus einem Steinkohlenwaldmoor im Victoria Park in Glasgow. Die Stelle wird als Naturdenkmal erhalten. Nach Seward.

Da man in den Steinkohlenflözen selbst, bei der großen Homogenität der Kohle, Einzelheiten nicht mehr wahrnehmen kann, so entzieht sich auch das etwaige Vor-

D

K

B

Fig. 4. Braunkohlengrube (Tagebau) bei Gr. Räschen (Niederlausitz). D Deckschichten (Sand, Ton). K Kohle. B Sohle mit den Stümpfen. Nach Potonié.

handengewesensein aufrechter Stämme in der Kohle der Beurteilung. Daß solche aber im Nebengestein der Kohle nicht selten vorkommen, wurde schon oben gesagt. Eins der bekanntesten Beispiele, bei dem man noch einen Begriff von dem ganzen Steinkolhenwald selbst bekommt, sind die in Glasgow erhaltenen Stümpfe des Steinkohlenwaldes (Fig. 3). In den Braunkohlenflözen des Tertiärs, bei denen die Braunkohle noch zum Teil erdige Beschaffenheit besitzt, wie in Norddeutschland, sieht man vermöge der größeren chemischen Widerstandsfähigkeit des Coniferenholzes Stämme sehr oft erhalten und kennt auch autochthone Waldmoorböden mit aufrechtstehenden Stämmen, von denen die bekanntesten die oft abgebildeten Braunkohlenstämme von Senftenberg in der Niederlausitz sind (Fig. 4). Auch hierfür bieten sich in den Torflagern durchaus analoge Erscheinungen, indem, wie das bei der Art des S. 817 geschilderten Moorprofils leicht begreiflich ist, die in dem Moor untergegangenen ehemaligen Wälder ebenfalls aufrechte Stümpfe hinterlassen haben. Es scheint jedoch, als ob aufrechte Stämme in Braunkohlenflözen keine so allgemeine Erscheinungen sind, wie man vielleicht annehmen möchte. Statt der aufrechten Stämme beobachtet man oft die obengenannten Wurzelböden, aber auch diese nicht immer, zumal da ein Teil unserer Braunkohlen nachträglich, zum Teil sogar noch während des Diluviums einen Transport erlitten hat, also zum Teil allochthon ist. Mit dieser Frage hat sich ebenfalls Potonié näher beschäftigt und versucht, gewisse Leitlinien für die Erkennung autochthoner Braunkohlenablagerungen zu gewinnen.

γ) Geographisches Vorkommen. Schon oben bei der Besprechung der Verbreitung von Mooren war darauf hingewiesen worden, daß diese in einem gewissen Einklang mit dem geographischen Vorkommen der Steinkohlenlager steht. In der Tat, betrachtet man die Gebiete der Hauptvorkommnisse von Kohlen, so bekommt man wenigstens für die nördliche Hemisphäre eine der Moorverbreitung recht ähnliche Konzentration der Kohlenlager. Als wichtigste Kohlengebiete seien genannt die englischen Kohlenbecken, an die sich die nordfranzösischen, belgischen, rheinischen eng zusammenhängenden Vorkommnisse anschließen; nach Osten folgt dann das schlesische Kohlengebiet (kleinere Vorkommnisse wie das Zwickauer und mittelböhmische Gebiet seien hier fortgelassen). In Rußland finden wir dann die Vorkommnisse am Don und einige kleinere. Unendlich reich an Steinkohlen ist Sibirien und China und ungefähr unter denselben Breiten befinden sich die immensen Kohlenschätze der Vereinigten Staaten von Nordamerika. In den dem Aequator nahen Gebieten ist der Kohlenreichtum entschieden gering und verschwindend gegen die Kohlenschätze der genannten Gebiete. Es erinnert dies Verhältnis an das heutige der Häufigkeit der Moore in den gemäßigten und tropischen Breiten. Aus der Steinkohlenformation sind in den Tropen überhaupt nur sehr wenig Kohlenlager bekannt, von denen die bedeutendsten die der Gondwanaländer (Ostindien usw.) sind. Aus dem Jura nennen wir als kohlenführend in den Tropen besonders die Kohlenfelder von Tonkin in Ostasien und als tertiäre Kohlen in den Tropen seien die Kohlenfelder von Borneo genannt. Im allgemeinen folgen auch die Braunkohlenflöze dem Schema der Verbreitung der ehemaligen Steinkohlenmoore, und diese Beziehungen sind zu auffällig, um übersehen werden zu können. Wir werden auf diese Verhältnisse gleich noch bei der Besprechung der ökologischen Verhältnisse der Steinkohlenflora zurückkommen.

δ) Vegetationsverhältnisse der Steinkohlenpflanzen. Die Frage nach dem Klima und überhaupt den Bedingungen, die die Steinkohlenzeit der Pflanzenwelt bot, ist eine oft umstrittene, die auch jetzt noch nicht zur Ruhe gekommen ist. Die Menge der Steinkohlenflöze, die in manchen Becken zu Hunderten übereinander folgen, durch mehr oder weniger mächtige Gesteinszwischenlager getrennt, die Mächtigkeit der einzelnen Kohlenlager selbst erregte früh das Staunen der Forscher über die Massenhaftigkeit und Ueppigkeit der Vegetation, die derartige Kohlenmassen hat hinterlassen können. Dies um so mehr, als man sah, daß mit dem Kohlungsprozeß eine gewaltige Schrumpfung verbunden gewesen sein müsse. Im Angesicht dieser Tatsache gewinnen Flözmächtigkeiten von drei, vier, sogar zwölf Metern, wie in Oberschlesien, um so mehr an Bewunderungswürdigkeit. Die Uebereinanderfolge so vieler Steinkohlenflöze erklärt man sich durch die Annahme, daß die Steinkohlengebiete große Senkungsgebiete darstellten, die die abgelagerten Stein- und Kohlenmassen ständig in die Tiefe absinken ließen und an der Oberfläche neue Möglichkeiten zur Flözbildung schufen, so daß in manchen Becken über 5000 Meter mächtige Ablagerungen der Steinkohlenformation vorkommen. Für diese Annahme der Bodenbewegung hat man aber auch besonderen Grund. Es ist eine ebenso merkwürdige wie unbestreitbare Tatsache, daß die Zeiten der größten Kohlenbildung mit den Zeiten starker Bewegungsvorgänge

in der Erdrinde zusammenfallen. Zur Zeit des Karbons fand die Aufrichtung mehrerer großer heute nur noch in Ueberresten vorhandener Gebirgszüge statt, die Mitteleuropa durch Deutschland über das französische Zentralplateau und den Norden Frankreichs bis nach Irland durchzogen (variscisches und armorikanisches Gebirge von Sueß), und zur Braunkohlenzeit begann oder fand die Aufrichtung der heute noch bedeutendsten Gebirge der Erde statt wie der Anden in Amerika, der Alpen in Europa, der Himalaya-Ketten in Asien usw.

Vergleichen wir die Lage unserer bedeutendsten mitteleuropäischen Steinkohlenlager mit der Erstreckung dieser Gebirge, so erkennt man (Fig. 5), daß ein Teil davon



Fig. 5. Skizze der Lage der bedeutenderen europäischen Steinkohlenbecken. a und v angenommene Grenze des armorikanischen (a) und variscischen Gebirges (v). Schraffiert: Binnen-(limnische) Becken, S = Saarbecken, Z = Zwickauer Becken, N = Niederschlesisch-böhmisches Becken, Bö = Böhmische Binnenbecken, C = Gebiet der Becken des Französischen Zentralplateaus, H = Becken von Eregli (Héraclée). — Schwarz: Paralische Becken, E = Englische Becken, FBAR = Nordfranzösisch - belgisch - aachener-Ruhrbecken, O = Oberschlesisches Becken, D = Donetzbecken.

an der Nordabdachung der genannten altkarbonischen Gebirge lag, wie z. B. das oberschlesische, die rheinisch-belgisch-französischen und die englischen Vorkommnisse. Die genannten Becken haben nun weiterhin die gemeinsame Eigentümlichkeit, daß als Einlagerungen in den ja im allgemeinen terrestrischen Ablagerungen der Steinkohlenformation dieser Gebiete Einschaltungen mit marinen Versteinerungen vorkommen, die zum Teil sich in demselben Horizont über ganz bedeutende Strecken verfolgen lassen und dann sehr wichtige Leithorizonte abgeben. Diese Einlagerungen sind ein Zeichen dafür, daß das offenbar nicht in großer Entfernung von den Stellen der Steinkohlenablagerungen sich befindende Meer infolge der dauernden Landsenkung zeitweise die Gebiete überfluten konnte und die Meeresorganismen mit zur Ablagerung brachte. Man faßt derartige Steinkohlenbecken unter dem Namen paralische zusammen (von παρα an und ἁλς Meer). Im Gegensatz zu diesen stehen die als limnische oder Binnenbecken bezeichneten Vorkommnisse, die sich durch den Mangel jeglicher mariner Schichten auszeichnen und also reine Süßwasserbildungen sind. Vergleicht man die Lage der wichtigsten europäischen Binnenbecken mit den genannten alten Gebirgszügen, so bemerkt man, daß sie Ablagerungen innerhalb der genannten Gebirge darstellen, daher Binnenbecken genannt. Sie lagen weiter innerhalb des karbonischen Festlandes, von den Küstenmooren oft durch Gebirgszüge getrennt, und erreichen niemals die Bedeutung der paralischen Becken. Die wichtigsten mitteleuropäischen Binnenbecken sind die zahlreichen kleineren oder größeren Steinkohlenlager des französischen Zentralplateaus, das Saarbecken, das Zwickauer, das niederschlesisch-böhmische Becken und die mittelböhmischen Becken der Gegend von Pilsen, Kladno usw.

Die küstennahe Lage der ehemaligen Steinkohlenmoore paralischen Charakters gibt uns einen Fingerzeig für die Beschaffenheit der meteorologischen Verhältnisse dieser Gebiete, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß im Rücken der Steinkohlenebenen die variscisch-armorikanischen Gebirgszüge emporragten. Die feuchte, vom Ozean kommende Luft lud wohl einen großen Teil ihrer Feuchtigkeit an den Gebirgshängen ab, so daß wir diese Steinkohlengebiete als außerordentlich niederschlagsreiche Gebiete betrachten können.

Weitere wichtige Fingerzeige für ihre Wachstumsbedingungen geben die Pflanzen der Steinkohlenzeit selbst. Im allgemeinen sind es zartblätterige Farne und farnartige Gewächse, die keine Spur von Anpassungen an nennenswerte Lufttrockenheit zeigen. Auch die sonstigen karbonischen Gewächse machen den Eindruck einer im feuchten Klima emporgewachsenen Vegetation. Manche haben hierbei an ähnliche Wachstumsbedingungen gedacht, wie sie die Mangrove der Tropen bietet, und haben sogar in gewissen Charakteren mancher Steinkohlenpflanzen eine Art Xerophytismus sehen wollen, den sie auf den Salzgehalt des brackischen oder salzigen Meerwassers zurückführten (Kubart), ob jedoch ein solcher Vergleich der Richtigkeit entspricht, erscheint sehr fraglich, schon da bei den Steinkohlenpflanzen die charakteristischen Stelzenwurzeln und Atemwurzeln der Mangrovepflanzen unbekannt sind. Die von Potonié mit solchen Atemwurzeln verglichenen Gebilde sind bei ihrer Seltenheit und mangel-

haften Erhaltung wohl kaum zu derartigen Vergleichen benutzbar.

Daß wir in den Steinkohlenbäumen auf feuchtem nassen Gelände wachsende Pflanzen vor uns haben, läßt sich auch aus verschiedenen Charakteren der Steinkohlenpflanzen selbst ableiten. Die horizontalen weitausladenden Wurzelstöcke der Stigmarien erinnern schon äußerlich an die analogen Horizontalwurzeln unserer Moorbäume, von denen schon oben die Rede war. Aber auch die Anatomie der Stigmarienanhängsel weist auf dasselbe, da diese im Innern sehr große Lakunen besitzen, wie sie viele Wassergewächse auszeichnen. Dasselbe gilt auch von den Wurzeln der Kalamiten (†Astromyelon). Die Kalamiten machen schon äußerlich, worauf sie auch durch ihre natürliche Verwandtschaft hinweisen, den Eindruck von röhrichtähnlichen Gewächsen, und nach der Annahme von Potonié u. a. haben wir uns diese Gewächse als in röhrichtähnlichen Beständen zusammen auftretend vorzustellen. Ganz ähnliche Schachtelhalmröhrichte finden wir auch in späteren Formationen, z. B. im Jura der Küste von Yorkshire. Weiterhin weisen die zahlreichen Baumfarne der Steinkohlenzeit auch auf große Luftfeuchtigkeit hin, und ebenso tun dies nach Potoniés Annahme die nicht wenigen lianenartigen Farne des Steinkohlenwaldes, die direkt an die Verhältnisse des feuchtwarmen Regenwaldes erinnern.

Wenn auch nach den ganzen Verhältnissen der Steinkohlenlager selbst wie auch ihrer Gewächse an der Moornatur der Steinkohlenflöze wohl kein Zweifel mögiich ist, so fragt sich doch noch, ob die Analogie mit den heutigen Moorbildungen soweit geht, daß auch die einzelnen Moorstadien, von denen oben die Rede war, fossil vertreten sind; die gleiche Frage erhebt sich für die Kohlenlager der jüngeren Perioden. In Abschnitt 4d werden wir sehen, daß den Faulschlammbildungen Analoges sehr wohl vorhanden ist, indes ist vom Tertiär abwärts noch keine Andeutung eines fossilen Hochmoors gefunden worden. Daß ein prinzipieller Wechsel der Moorvegetation während der Bildung eines und desselben Kohlenflözes nicht stattgefunden hat, ergibt sich am besten daraus, daß man im Hangenden der verschiedensten Kohlenflöze, soweit dieses Pflanzenreste beherbergt, die Flora immer von relativ demselben Charakter findet: immer sind es die bekannten Farne oder Lepidophyten, Calamiten, Cordaiten usw. Es kommen zwar an der einen Stelle mit Vorliebe die eine Gruppe, an einer anderen Stelle auch desselben Flözes andere Gruppen der Steinkohlenflora vorherrschend vor, jedoch tragen alle diese auch dadurch, daß sie oft in enger Mischung mit einander gefunden werden, so deutlich durchweg den Charakter von Flachmoorgewächsen mit vergleichsweise ähnlichen Vegetationsbedingungen, daß von dem Platzgreifen einer bedürfnisloseren Vegetation, wie sie unsere Hochmoore aufweisen, nicht die Rede sein kann; der obige Umstand läßt sich vielmehr nur als ein Wechsel von Pflanzenassoziationen ähnlicher Bedürfnisse verstehen. Die Steinkohlenmoore, wie auch mindestens die Ueberzahl der mesozoischen und späteren Kohlenlager sind großenteils fossile Waldmoore gewesen, deren Analoga wir also in unseren Flachmoorwäldern zu suchen haben. Man darf ja auch in bezug auf unsere heimischen Moore durchaus nicht nur an die Moosmoore von Hochmoorcharakter denken, die bei uns allerdings wegen ihrer Mächtigkeit und Häufigkeit die auffallendsten Moore oder Moorformen sind. Dies geschieht dennoch sehr häufig und durchaus nicht nur von Laien, die den Begriff Torfmoos von Torfmoor nicht trennen können. Solche Moosmoore sucht man natürlich in der Steinkohlenformation vergebens, aus dem einfachen Grunde, weil es damals noch keine Moose gegeben hat (s. Bd. VII S. 413). Dennoch hört man sogar von Fachgeologen ähnlich argumentieren, eine Beweisführung, die, so töricht sie ist, noch in neuerer Zeit wieder einen Liebhaber gefunden hat.

Ein Problem, das schon häufig die Forscher beschäftigt hat und aufs engste mit den Fragen der Vegetationsverhältnisse der Steinkohlenflora zusammenhängt, ist die Frage, wie das Klima der Steinkohlenmoore sonst beschaffen gewesen ist, insbesondere wie die Temperaturverhältnisse gewesen sein mögen. Hier stehen sich verschiedene Ansichten gegenüber. Bei der großen Massenproduktion an vegetabilischen Stoffen, die die Steinkohlenlager offenbar dokumentieren, hat man von jeher an tropische Wärme in der Steinkohlenzeit gedacht. Hindernd stand dieser Annahme verschiedenes im Wege, wovon nachher die Rede sein wird. Am energischsten wird diese Annahme heute von Potonié vertreten, der dafür eine ganze Anzahl von Eigentümlichkeiten der Steinkohlenflora selbst anführt. Er findet in den Steinkohlenmooren eine ganze Anzahl von Charakteren der tropischen Regenwälder vertreten, wo Jahr aus Jahr ein etwa dieselbe Temperatur herrscht und ein ständiges Wachstum der Pflanzen unterbrechungslos möglich ist. Von solchen Charakteren seien genannt die schon oben erwähnten lianenartigen Farne, ferner die Stammbürtigkeit (Cauliflorie) der Blüten einer ganzen Anzahl von Steinkohlengewächsen, wie der Sigillarien, Bothrodendren, und schließlich der Mangel jeglicher „Jahres-

ringe“ oder „Zuwachszonen“ bei denjenigen Steinkohlengewächsen, die mit nachträglichem Dickenwachstum begabt sind, wie Cordaiten, Calamiten usw. Diesem letzteren Charakter wird von mancher Seite nicht der Wert beigelegt, den z. B. Potonié, P. Bertrand und auch der Verfasser ihm beimessen; man behauptet, daß die Steinkohlenpflanzen als alte primitivere Gewächse gewissermaßen noch nicht imstande gewesen seien, auf Klimaschwankungen periodischer Natur in derselben Weise zu reagieren, wie dies analoge Gewächse der späteren Flora ohne Ausnahme tun. Dieser Einwand ist aber hinfällig, da sich noch in neuerer Zeit gezeigt hat, daß in den Ländern, die von der permischen Vereisung betroffen wurden, die Bäume sehr wohl schon damals sich in dieser Richtung ebenso verhielten, wie heutzutage (Halle, Arber, Gothan).

In neuester Zeit hat Potonié seine Annahme weiter zu stützen versucht durch den Nachweis des Vorhandenseins von Flachmooren in den Tropen, wovon schon S. 819 die Rede war. Ob die bisherigen Angaben über das Vorkommen von solchen Mooren in den Tropen genügen, um dem Moorreichtum unserer Breiten an die Seite gestellt zu werden, erscheint noch sehr fraglich. Immerhin ist der Nachweis, daß es überhaupt in den Tropen unter gewissen Bedingungen zur Moorbildung kommen kann, gerade für unsere Frage interessant genug.

Andere Forscher führen demgegenüber Gründe ins Feld, nach denen sie der Annahme eines tropischen Klimas für die Steinkohlenmoore nicht beipflichten können. Einen der wichtigsten Gründe bildet das geographische Vorkommen der Hauptsteinkohlengebiete, die sich auf der Nordhalbkugel befinden und, wie man sicherlich nicht verkennen kann, in einem ähnlichen Gürtel die Nordhemisphäre umziehen, wie es heutzutage die Moore tun; auch für die Braunkohlenlager gilt ähnliches. Für die jurassischen Steinkohlenlager ist es schwieriger, derartige Betrachtungen anzustellen, da nur in gewissen Teilen der Erde es zu bedeutenden Kohlenbildungen während dieser Periode gekommen ist, wie z. B. in China. Aber auch diese Forscher nehmen wohl alle an, daß das Klima der Steinkohlengebiete doch ein feuchtwarmes gewesen ist, bei dem von einem Wechsel von Frost und Wärme im Laufe der Jahreszeit nicht die Rede gewesen sei. Eine überaus merkwürdige Erscheinung, die auch für die große Aehnlichkeit des Klimas an recht verschiedenen Punkten der Nordhemisphäre spricht, ist der relativ gleichförmige Charakter der Steinkohlenflora, der — wenigstens gilt das für die unterkarbonische Flora — selbst in der Breite Spitzbergens und nach neueren Funden aus Grönland noch unter 81° n. Br. einen ähnlichen Charakter trägt, wie z. B. die gleichalterige Flora von Schottland. Es ist für uns außerordentlich schwer, uns Faktoren vorzustellen, die die abkühlende Wirkung der Polnähe derartig zurückhielten, daß eine solche Verbreitung der Steinkohlenflora möglich war. Ein ganz ähnliches Problem kehrt und vielleicht in noch schwierigerer Fassung zur Tertiärzeit wieder (Bd. VII S. 459).

In engem Zusammenhange mit der Frage nach dem Steinkohlenklima steht die Frage des Klimas auf der Südhemisphäre unsererss Planeten, oder besser gesagt, derjenigen Gebiete (Gondwanaländer), die von der permo-karbonischen Vereisung betroffen wurden. Seit der Entdeckung dieser heute wohl allgemein anerkannten Tatsache hat man sich bemüht, auch auf der Nordhemisphäre Spuren einer solchen zu finden, und G. Müller und nach ihm Frech glauben einen Hinweis darauf in dem Vorkommen gekritzter Geschiebe im Rotliegenden des Ruhrbeckens gefunden zu haben; sie nehmen dann an, daß auch bei uns eine allmähliche Abkühlung des Klimas nach der Rotliegendzeit zu eingetreten sei, wo ja auch die Steinkohlenbildung rapide abnimmt und schließlich aufhört. In China sollen allerdings die bisher als der oberen Steinkohlenformation angehörig betrachteten Kohlenlager (abgesehen von den mesozoischen) großenteils nach Frech bereits der permischen Formation angehören, wovon sich Verfasser, soweit die Pflanzenreste in Frage kommen, noch nicht überführen konnte.

Die Verschiedenheiten und Beziehungen der so gänzlich verschiedenen Floren der Glossopterisgebiete der Gondwanaländer sind schon Bd. VII, S. 456 besprochen worden, so daß wir hier nicht weiter darauf einzugehen brauchen. Auch diese Gebiete enthalten mehr oder weniger reiche Steinkohlenschätze, die sich indes an Menge und Bedeutung nicht von ferne mit denjenigen der Nordhemisphäre messen können.

Eine weitere auffällige Erscheinung bietet das geologische Auftreten der Kohlenlager. Für Europa und Nordamerika jedenfalls bemerkt man, daß die Hauptkohlenbildung sich auf die danach benannte Steinkohlenzeit und die weit spätere Braunkohlenzeit konzentriert. Für manche anderen Gebiete der Erde kann man dies Verhältnis nicht ohne weiteres gleichsinnig verallgemeinern, da in manchen Gegenden, wie in Ostasien, auch die Juraformation einen sehr großen Anteil an der Kohlenbildung hat. In anderen Gebieten, wie in den westlichen Vereinigten Staaten und Kanada gibt es zahlreiche Kreidekohlen usw. Für die auffällige Verteilung der Hauptkohlenbildung bei uns hat

man nach Erklärungen gesucht, die sich besonders an den Namen von Frech knüpfen. Es fällt auf, daß diese Kohlenbildungszeiten ungefähr mit den Zeiten der Hauptgebirgsbildung in den betreffenden Gebieten und speziell bei uns zusammenfallen. In Europa fällt ja, wie schon vorn bemerkt, die Aufrichtung der sogenannten karbonischen Alpen in die Steinkohlenzeit, die Aufrichtung der jetzigen Alpen, Karpathen usw. in die Braunkohlenzeit. Frech sprach nun die Ansicht aus, daß die großen Kohlensäureexhalationen, die die Gebirgsbewegungen mit sich brachten, der Luft einen höheren Kohlensäuregehalt gegeben habe, als dieser z. B. jetzt vorhanden ist, und dieser habe ein viel ausgiebigeres Pflanzenwachstum ermöglicht, als dies sonst z. B. heute unter ähnlichen Bedingungen der Fall ist. Der Verbrauch des Kohlensäureüberflusses und das Aufhören der Kohlensäureausströmungen in die Luft infolge des Aufhörens der vulkanischen Tätigkeit habe dann die Steinkohlenbildung wieder zum Stillstand gebracht. Er verknüpfte dann nun weiterhin seine Ansicht mit der Entdeckung von Arrhenius, daß ein höherer Kohlensäuregehalt der Luft eine stärkere Erwärmung durch die Sonne, eine Abnahme der Kohlensäure eine Abkühlung mit sich bringt.

Weiter suchte man in diesen Verhältnissen auch die Erklärung des Eintretens der permischen Vereisung. Ganz ähnlich sollen sich die Verhältnisse im Tertiär abgespielt haben, wo ja auch auf die Zeit der Kohlenbildung eine Eiszeit folgt.

Dieser Frech-Arrheniusschen Hypothese hat man ebenfalls Einwände entgegengehalten. Zunächst fand die Haupteruptionstätigkeit, die von Kohlensäureausstoßungen begleitet sein sollte, nicht zur Zeit der Kohlenbildung statt, sondern erst nachher, im Rotliegenden. Auch im Tertiär liegt die Sache ähnlich; die Hauptbraunkohlenbildung beginnt bereits im Oligozän, geht dann durch das Miozän hindurch und flaut im Pliozän wieder ab. Die Hauptaufrichtungsperiode der tertiären Gebirge war das Miozän, während, wie gesagt, die Braunkohlenbildung bei uns schon viel früher mit Macht einsetzte. Andererseits würde man gerade als Folge solcher Kohlensäureeruptionen im Pliozän erst recht eine nachhaltige Wirkung auf die Kohlenbildung erwarten.

4d) Die Mattkohlengruppe oder Kannelkohlengruppe. Es ist das große Verdienst von Potonié, auf die Beziehungen der unter diese Gruppe fallenden Kohlen zu den vorne geschilderten Sapropelbildungen hingewiesen zu haben. Bevor wir auf sie näher eingehen, seien die Eigentümlichkeiten der fossilen Vertreter dieser Gruppe, insbesondere der paläozoischen Kannelkohlen, näher betrachtet. Aeußerlich unterscheiden sich diese Kohlen von den bisher besprochenen Glanzkohlen schon durch die matte Farbe, die sie äußerlich einem matten Schiefergestein von Brandschiefercharakter ähnlich macht, wodurch sie von Unkundigen öfters übersehen und als wertlos fortgeworfen wurden, während sie in Wirklichkeit für manche Zwecke die wertvollsten Kohlen darstellen, die wir haben. Ihr Bruch ist muschelig, in typischen Fällen zeigen die Bruchflächen einen seidigen bis sammetartigen Schimmer, besonders wenn verunreinigende Mineralsubstanz nur in geringem Maße beigemengt ist. Im Gegensatz zu der Brüchigkeit der gewöhnlichen Kohlen besitzen die Mattkohlen eine außerordentliche Zähigkeit und Kompaktheit, die sehr oft gestattet, sie handwerksmäßig, wie hartes Holz oder Horn zu bearbeiten, zu drehen und zu polieren, also allerhand Gegenstände daraus herzustellen. In chemischer Beziehung zeichnet sich diese Gruppe, worin für die Praxis ihre Hauptbedeutung besteht, durch den enormen Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen aus, wovon man sich schon durch eine Brennprobe kleiner Stücke in einem kleinen Tiegel leicht überzeugen kann. Durch diesen enormen Gasgehalt sind manche Kannelkohlen (vom englischen candle, Kerze, wegen der leichten Brennbarkeit) so wertvoll, daß im Falle massenhaften Vorkommens trotz der durch die Zähigkeit sich ergebenden Gewinnungsschwierigkeiten ein Transport in ferne Länder lohnt; so z. B. wird von der australischen Kannelkohle (diese führt übrigens verschiedene Lokalbezeichnungen, wie z. B. Wollongongit, Keroseneshale) Material bis nach Europa verfrachtet wird, um als verbessernder Zusatz zu den von den Gasanstalten zur Gasfabrikation benutzten Steinkohlen zu dienen. Was das Vorkommen dieser Kohlen anbetrifft, die noch unter anderen Namen bekannt sind (Bogheadkohle)[1], so finden sie sich gewöhnlich mit Glanzkohlen zusammen vorkommend, meist sogar in denselben Flözen, von denen sie dann nur einen geringen Prozentsatz bilden. Selten kommen Flöze vor, die bloß aus Kannelkohle bestehen.

Ueber die mikroskopische Beschaffenheit gewisser Kannelkohlen sind wir durch die vortrefflichen Untersuchungen von Renault und Bertrand unterrichtet worden. Diese untersuchten besonders die Bogheadkohlen von Autun in Frankreich und von Australien und fanden in ihnen eigentümliche organisierte Körper, die sie als Algen ansprachen und mit

[1]) C. Eg. Bertrand bezeichnet als Boghead nur solche Mattkohlen, die noch die Algen darin erkennen lassen (†Pila, †Reinschia usw.).

besonderen Namen belegten. Die wichtigsten dieser Algen[1]) sind die als †Pila und †Reinschia bezeichneten, von denen die zweite aus einer Kolonie von Einzelindividuen besteht oder aus verschiedenen Zellen zusammengesetzt ist; beide haben ursprünglich annähernd Kugelform gehabt. In neuerer Zeit ist die Algennatur dieser Gebilde von Jeffrey angezweifelt worden, der sie für Sporen oder Pollen erklärt. Diese Annahme ist aber sicherlich verfehlt, da Sporen in Kannelkohle ganz anders aussehen und auch nicht eine so verschiedene Größe aufweisen können, wie die genannten Algen tun. An anderen Kannelkohlen kann man häufig derartige Gebilde nicht bemerken, und ein großer Teil der Kannelkohlen ist mit Substanzen der Glanz-(Humus-)Kohlen gemischt.

Potonié hat für die durchaus steinkohlenähnlichen, meist paläozoischen (aber auch jüngeren) Kannel-Bogheadkohlen einen zusammenfassenden Namen angewandt, Sapanthrakone, der im Worte den Zusammenhang mit den Sapropeliten überhaupt zeigt. Das (meist) tertiäre, oft feinblättrige Material, meist stark tonhaltig, wird als Saprodil bezeichnet; es ist sonst namentlich als Dysodil oder Papierkohle bekannt und enthält oft vorzüglich erhaltene Reste von Fischen, Insekten Krebschen u. dgl., auch Pilzhyphen und sehr häufig Laubblätter. Die Feinblättrigkeit vieler Dysodile des Tertiärs (Siebengebirge, Randecker Maar, Vogelsgebirge usw.) ist bei rezenten Faulschlammen ebenfalls bekannt; sie ist keine Schichtung, sondern eine Schieferung, die durch die auflagernden Massen bei Faulschlammbildungen sehr leicht eintritt.

In dem Falle, wo die Kannelkohle und Glanzkohle zusammen in demselben Flöz vorkommen, bemerkt man gelegentlich, daß die Kannelkohle ebenso von Stigmarien durchzogen ist, wie das Liegende der Flötze, daß also ihr Urmaterial ebenfalls einen Vegetationsboden für die Steinkohlenpflanzen abgegeben haben muß, wie das Liegende. An australischer Kannelkohle bemerkt man ähnliches, nur sind es hier nicht Stigmarien, sondern die unter dem Namen †Vertebraria bekannten Wurzeln der Glossopterisfarne, zu deren Verbreitungsgebiet ja Australien gehört. Höchst auffallenderweise erscheinen sowohl die Stigmarien, wie die Vertebrarien, wie auch sonstige Abdrücke höherer Pflanzenreste in der Kannelkohle als Glanzkohle und fallen daher dem Auge sehr leicht auf. Es ist dies von Wichtigkeit, weil es wieder darauf hinweist, daß das Endprodukt des Kohlungsprozesses bei höheren, torfbildenden Pflanzen immer eine Glanzkohle bildet, worauf wir besonders schon bei der Erwähnung des Dopplerits hingewiesen hatten (S. 816).

Vermöge des Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen, wegen dessen sie die Gasanstalten so hoch schätzen, wurden in gewissen Gegenden Kannelkohlen zur Fabrikation von Brennölen benutzt, wie z. B. in Autun in Frankreich und Australien. Diese Industrie kam durch die übermächtige Konkurrenz des amerikanischen Petroleums zum Erliegen; die Autuner Lagerstätten sind übrigens bereits abgebaut. Diese Destillationsindustrie erinnert lebhaft an die gleiche Verwendung, die in Süddeutschland von dem Posidonienschiefer gemacht wurde, aus dem ebenfalls Oel gewonnen wurde. Der Gedanke, daß genetisch zwischen den bituminösen Gesteinen, zu denen der Posidonienschiefer gehört, ein Zusammenhang besteht, liegt nahe, und in der Tat erscheint die Anschauung von Potonié, der die Kannelkohlengruppe nur als einen Spezialfall der großen Menge bituminöser Gesteine faßt, durchaus plausibel. Wir werden hierauf nachher zu sprechen kommen, zunächst jedoch die Beziehungen der Kannelkohlen zu den Sapropeliten weiter besprechen.

Da, wie wir oben sahen, mikroskopische Algen bei der Bildung der Bogheadkohlen eine wesentliche Rolle spielten, so haben wir damit schon einen Berührungspunkt zwischen Faulschlamm und Kannelkohle. Daß die Faulschlamme bei der weiteren Fossilisierung matte Gebilde liefern, die sich durch außerordentliche Zähigkeit auszeichnen, hatten wir oben S. 816 besonders hervorgehoben, und auch damit stimmen sie mit den Kannelkohlen durchaus überein. Wie Faulschlammbildungen treten die Kannelkohlen sehr oft im Zusammenhang mit Glanzkohlenlagern, d. h. ehemaligen Torflagern auf, und wie wir die jetzigen Pflanzen, die Faulschlamme als Vegetationsboden des darüber sich bildenden Torflagers benutzen sehen, so sandten in der Steinkohlenformation die Steinkohlenpflanzen ihre Wurzeln, die Stigmarien usw. in den unterlagernden Faulschlammboden. Der hohe Gehalt der Kannelkohlengruppe an schweren Kohlenwasserstoffen kehrt ebenfalls bei den Faulschlammbildungen wieder, wie schon oben erwähnt. Bei der Fossilisierung der Sapropelbildungen findet ein etwas anderer Prozeß als der Kohlungs-

[1]) Die auf den ersten Blick befremdende Tatsache, daß sich solche Algen durch so ungemessene Zeiträume in den Kohlen erhalten, verliert von ihrem Auffallenden bedeutend, wenn wir uns erinnern, daß die Sapropelite von vornherein der Zersetzung durch den Luftsauerstoff und durch mechanische Eingriffe vermöge der Stagnation der Bildungsstellen entzogen werden, so daß man noch lange nicht nur die äußere Form, selbst das Chlorophyll bei Grünalgen (s. S. 817) u. a. wahrnehmen kann; selbst bei tertiärem Material hat man es noch nachweisen können.

prozeß statt, wovon gleich die Rede sein wird. Dem Torfpraktiker ist übrigens die Eigentümlichkeit der sapropelitischen Bildungen bezüglich des Brennwertes sehr wohl bekannt, und wo ihm solche zur Verfügung stehen, mischt er sie mit der gewöhnlichen Torfsubstanz durch Kneten (Knettorf).

Der Prozeß, den die Sapropelbildungen im Laufe der Fossilisierung durchmachen, wird von Potonié als Bituminierung bezeichnet, weil er zur Bildung stark bituminöser Gesteine führt (s. auch die Tabelle auf S. 816). Der Bituminierungsprozeß unterscheidet sich von dem Kohlungsprozeß dadurch, daß der Wasserstoff nicht in so hohem Grade abgegeben wird, wie dies bei den gewöhnlichen Kohlen der Fall ist, so daß als Endprodukt eben eine sehr an Kohlenwasserstoff reiche Kohle herauskommt. Stremme und Späte haben sich mit diesem Gegenstande näher beschäftigt und in einer Tabelle den Verlauf der Bituminierung an verschiedenen bituminösen Gesteinen ungleichen geologischen Alters dargelegt. Während bei der Inkohlung das Verhältnis von C zu H sich stark ändert, bleibt es bei der Bituminierung durch alle Formationen annähernd gleich (s. die folgende Tabelle nach Stremme Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 59 1907 S. 161).

	Bituminierung (Sapropelite)			Inkohlung (Humusgesteine)		
	C %	H %	H für C = 100	C %	H %	H für C = 100
Quartär	50—57	6—7	12	50—60	5—6	10
Tertiär	65	8,5—9	13	60—75	4—6	7.5
Mesozoisch	69,5—76	8,5—12	14	75—87	4—5	5.5
Paläozoisch	75—83	7,5—10	11	80—95	1,5—6	4

Wir hatten oben schon darauf hingewiesen, daß nach der Anschauung von Potonié die bituminösen Gesteine in ihrer verschiedensten Gestalt, die Stinkschiefer, Stinkkalke usw., ihrer Bildungsweise nach mit der Kannelkohlengruppe in Verbindung zu setzen sind. Die Gesamtheit aller dieser jüngeren oder älteren Bildungen gehört daher zu den Sapropeliten. In der Tat erweisen sie sich chemisch, bis auf den dazukommenden Mineralgehalt, dieser Gruppe außerordentlich ähnlich. Potonié hält für das Urmaterial dieser Gesteine diejenigen Bildungen, die wir S. 817 als Kalksapropel, Sapropelton usw. kennen gelernt hatten. In der Tat, denkt man sich, daß das organische Material in diesen Schlammen einen ähnlichen Umwandlungsprozeß durchmacht, wie oben bei der Kannelkohlengruppe, eben die Bituminierung, so erhalten wir ein mit Bitumen erfülltes Kalk-, Tonschiefer-, Ton- usw. Gestein, aus dem sich dann ebenso wie aus den reineren Kannelkohlen die schweren Kohlenwasserstoffe herausdestillieren lassen. Daß dies früher industriell bei dem Posidonienschiefer geschah, wurde schon erwähnt; heutzutage geschieht es wohl meist nur noch, um Oele zu medizinischen Zwecken zu gewinnen, wie z. B. das Ichthyol in Tirol aus dem Ichthyolschiefer, bei dessen Benutzung aber sicher Aber- und Wunderglaube mitspielt.

Ebenso wie die durch Mineralzusätze „verunreinigten" neuzeitlichen Faulschlammbildungen weit häufiger sind als die reinen oder fast reinen Faulschlammbildungen, so ist es auch bei den fossilen bituminösen Gesteinen. In unendlicher Menge und gewaltiger Mächtigkeit treten bituminöse Kalke, Kalkschiefer, Tonschiefer in allen möglichen geologischen Formationen auf, wogegen die Kannelkohlen selbst sehr zurücktreten. Die Organismen, die als organisches Urmaterial die bituminöse Substanz der Gesteine geliefert haben, kann man meist nicht mehr, auch nicht mit dem Mikroskop nachweisen, da, wie das bei der Art der in dem heutigen Faulschlamm befindlichen Algen und Kleinfauna begreiflich ist, die Uebermasse der Kleinlebewelt zu hinfällig und leicht zersetzlich ist, um eine dauernde Konservierung zu gestatten. Die Algen in den Bogheadkohlen von Autun und Australien u. a. bilden eine allerdings um so willkommenere Ausnahme.

Aus den genannten bituminösen Gesteinen soll nach der Auffassung Potoniés auch das in der Natur vorkommende Steinöl (Petroleum) stammen, und die großen Mengen, in denen dieses Oel sich an gewissen Lokalitäten vorfindet, verlangen ebenfalls den Nachweis eines massenhaften Vorkommens der Muttergesteine des Oels. Oft genug findet man ja auch in Lücken solcher bituminösen Gesteine (z. B. in Hohlräumen von Fossilien) Petroleum ausgeschieden und ebenso kommen in solchen gelegentlich die Destillationsrückstände und Oxydationsprodukte der Petrolea vor, nämlich Asphalt und Erdwachs (Ozokerit) und ähnliche Bildungen. Daß Asphalt, Erdpech, Erdwachs und Petroleum genetisch zusammengehören, wird sowohl durch ihre chemische Verwandt-

schaft wie auch durch ihr häufiges Zusammenvorkommen bewiesen: das galizische Petroleumgebiet ist z. B. zugleich dasjenige der bekannten dortigen Erdwachsvorkommen. Ob alle Asphaltvorkommnisse aus Sapropeliten entstanden zu denken sind, ist zweifelhaft; ebenso wie beim Graphit die gangförmigen Vorkommnisse nicht durch Entstehung aus Kohlenlagern nach Art der Flöze erklärt werden können, so mag auch wohl manches gangförmige Asphaltvorkommen einen anderen Ursprung haben.

4e) Kohlen, die eine Mittelstellung zwischen der Kannelkohlen- und Glanzkohlengruppe einnehmen. Obwohl derartige Kohlen nur untergeordnet nachgewiesen worden sind, müssen sie dennoch der Vollständigkeit wegen hier erwähnt werden, um so mehr als das Vorhandensein rezenter Mittelbildungen zwischen Torf und Sapropel auch die Existenz analoger Fossilien fordert. Aus der Steinkohlenformation sei hier die Pseudokannelkohle genannt. Eine bezüglich der Zähigkeit, des Schimmers und Glanzes zwischen der Glanzkohlen- und Mattkohlengruppe stehende halbmatte Kohle, die nach neueren Untersuchungen auch genetisch zwischen beide zu stellen ist; auch bezüglich des Reichtums an Kohlenwasserstoffen nimmt sie eine solche Stellung ein. Sie tritt niemals allein, sondern stets im Verband mit Glanzkohle auf und bildet jeweils nur einen kleinen Prozentsatz der Flözmächtigkeit. Es scheint jedoch, daß die in der Praxis als Pseudokannelkohle bezeichneten Materialien nicht alle derselben Natur sind, wie wohl dies nach dem Aeußeren den Eindruck macht, da eine halbmatte Kohle aus Glanzkohle auch durch Verunreinigung mit feinen Gesteinen (Tonsediment) zustande kommen kann. Eine andere derartige Kohle kann die Streifenkohle sein, die sehr verbreitet ist und aus abwechselnd matten und glänzenden schmalen Streifen besteht. Die matten Streifen können durch verschiedene Umstände zustande kommen; in unserem Falle ist solche Streifenkohle gemeint, bei der die matten Streifen Kannelkohlennatur besitzen oder Mattkohlen in unserem Sinne sind. Solche Streifenkohlen hat Potonié als analoge Bildungen der Streifentorfe angesehen, bei denen rein torfige und mehr sapropelitische Lagen abwechseln; solche Torfe sind sehr verbreitet.

Eine besondere Art Kohle, die zwar wirtschaftlich nur eine geringe und als Brennmaterial überhaupt keine Rolle spielt, muß hier noch erwähnt werden, da von ihr in den Lehrbüchern und auch im alltäglichen Leben zuweilen die Rede ist. Es ist die als Gagat (englisch jet; französisch jais), schwarzer Bernstein, schwarzer Agtstein und noch anders bezeichnete glänzende, sehr feste und zähe sich nur in einzelnen Stücken innerhalb bituminöser Gesteine findende Kohlenart. Vorkommnisse dieser Kohle finden sich z. B. in Yorkshire, Süddeutschland und Spanien. Die Kohle besteht ursprünglich aus eingeschwemmten Holzstücken, die sich in einem sehr stark zersetzten Zustande befanden und in fein tonige oder kalkige sapropelitische Flachseebildungen, etwa wie unser Wattenmeerschlick, hineingerieten. Sie nahmen einen Teil der Sapropelbestandteile im Innern auf und erlangten insbesondere hierdurch bei der späteren Fossilisation ihre enorme Festigkeit und Zähigkeit sowie ihren großen Reichtum an schweren Kohlenwasserstoffen, der sie fast wie Asphalt brennen läßt. Die Festigkeit übertrifft noch die der Kannelkohle, und das Material ist ausgezeichnet zu bearbeiten, so daß daraus seit langer Zeit allerhand Schmucksachen (Jetschmuck) gefertigt werden. Die englischen und süddeutschen Vorkommnisse liegen in demselben Horizont (Lias Posidonienschiefer).

Mit Gagat werden häufig homogene, glänzende Stücke gewöhnlicher Humuskohle verwechselt, für die man wohl auch den Namen „Pechkohle" anwendet, der rein auf das Aeußerliche Rücksicht nimmt. Diese haben jedoch mit dem Jet nichts zu tun; wenn man will, kann man Gagat als eine ganz bestimmte Art „Pechkohle" ansehen. Die Zwickauer Bergleute unterscheiden die dortige feste Glanzkohle als „Pech" von der Rußkohle (kurz „Ruß").

4f) Liptobiolithe. Diese besondere Gruppe unter den Kohlengesteinen ist ebenfalls von Potonié begründet worden. Es sind diejenigen Kohlen und kohlenähnlichen Gesteine, die sich durch einen besonderen Reichtum an wachsigen und harzigen Bestandteilen auszeichnen, im Extremfall solche Harze und Wachse selber (Bernstein und andere mehr). Man kann hier zwei Fälle unterscheiden: 1. solche, bei denen das Harz oder Wachs in Form von losen größeren bis kleineren Stücken erhalten bezw. der Kohle eingesprengt ist, 2. solche, bei denen das Wachs usw. an gewisse Teile der erhaltenen Pflanzenbestandteile in der Kohle gebunden ist. Dies letzte ist z. B. der Fall bei den an Sporen und Pollen reichen Kohlen, wo die Kohlen an sich vielleicht harzarm sind, durch den Gehalt an Sporen und Pollen aber harzreich werden. Das chemische Verhalten der beiden Gruppen ist sehr ähnlich und ähnelt zugleich auch dem der Sapropelite, nämlich insofern die unter unsere Rubrik fallenden Kohlenbildungen ebenfalls zahlreiche schwere Kohlenwasserstoffe liefern. Der Name Liptobiolithe bedeutet „übriggelassene Gesteinsbildungen" (von λειπτος zurückgelassen, βιος Leben, λιϑος Stein) und

bezieht sich auf die Schwerverweslichkeit harziger und wachsiger Körper. Diese bringt es mit sich, daß im Falle einer Mengung von Harzen und Wachsen mit leicht verweslichem Material (namentlich Humuskohlen) eine eingreifende Zersetzung in erster Linie die Humusbestandteile in Mitleidenschaft zieht, die so mehr oder weniger verschwinden können, während die Harze „übrig bleiben" und zugleich angereichert werden. Ein großer Teil der hierher gehörigen Materialien ist industriell von größter Bedeutung, da auf ihm große chemische Industrien (Paraffin, Teer, Solaröl und andere Oele, Benzol usw.) beruhen. Im folgenden seien einige der wichtigsten Liptobiolithe genannt. Die Schwelkohle oder Pyropissit ist eine in dem Hallisch-Zeitz-Weißenfelser Braunkohlenbecken verbreitete rosafarbene bis hellbraune Kohle, auf der die dortige Schwelindustrie beruht. Der eigentliche Pyropissit ist bereits abgebaut, und jetzt werden zur Schwelerei (Paraffin-, Teerfabrikation usw.) die sogenannten Schwelkohlen benutzt, die von hell bis dunkler bräunlicher Farbe sind; oft sieht man in ihnen schon mit bloßem Auge die kleinen gelben bis braunen, oft glasglänzenden Harzpartikel, die oft auch in größeren Klumpen gefunden werden, gelegentlich noch im Zusammenhang mit Holz, von dem das Harz ausgeschieden wurde. Die Gesamtheit solcher Harze bezeichnet man wohl als Retinite, doch gibt es eine große Menge mehr oder weniger voneinander abweichende, hier und da vorkommende Harze und Wachse, die mit den verschiedensten Namen belegt worden sind (z. B. Krantzit, Siegburgit, Rumänit, Wheelerit usw.). Der Bernstein ist wie auch alle übrigen in Einzelstücken in fremden Sedimenten vorkommenden Harze von seinem ursprünglichen Ablagerungsorte verschwemmt worden, befindet sich also an zweiter oder gar an dritter Lagerstätte. Daß er das Harz ausgestorbener Fichten und Kiefern der oberen Kreide oder älteren Tertiärformation ist, dürfte wohl allgemeiner bekannt sein. Ueber die Entstehung der vorn genannten Schwelkohlen scheint noch keine völlige Klarheit zu herrschen; Potonié nimmt im allgemeinen eine Umlagerung an, die auch die Zersetzung der Humusstoffe in der Kohle befördert haben kann.

Ebenfalls industriell von Bedeutung ist die zweite Gruppe, die wir oben erwähnt hatten und als Pollen- und Sporenkohlen bezeichnen können. Man kennt solche sowohl von ganz jungem Alter, wie auch geologisch sehr alte (Permformation). Die jüngsten derartigen Bildungen sind die Pollentorfe, die sich gelegentlich innerhalb normaler Torflager finden und meist aus zusammengeschwemmten zahllosen Betulaceenpollen (namentlich Alnus) bestehen. Derartige Torfe sind natürlich allochthoner Entstehung und diese selbst so zu erklären, daß in Zeiten eines sehr starken Blütenstaubfalls („Schwefelregen") dieser durch Rinnsale und schwachströmende Gewässer zusammengeschwemmt wurde. Den Torfbauern ist die vorzügliche Brennbarkeit dieser Pollentorfe oder Fimmenite wohl bekannt, und stellenweise wird er als Leuchttorf bezeichnet. Nur selten lohnt seine Gewinnung in größerem Maßstabe zur Paraffinfabrikation usw.

Pollenbraunkohlen sind, wenn auch nur untergeordnet, aus dem schlesischen Tertiär bekannt geworden; bei der vermöge der harzig-wachsigen Stoffe außerordentlichen chemischen Widerstandsfähigkeit der Pollen und Sporen sind sie aber noch in viel älteren Kohlen nachweisbar, z. B. in den Glanz- und Kannelkohlen, in kohlig erhaltenen Sporangienresten von Steinkohlen- und jüngeren Farnen usw. Ein Gestein aus dem Paläozoikum, das sich mit dem Pollentorf direkt vergleichen läßt, ist der Tasmanit aus dem Perm Australiens, ein schiefriges, gänzlich von Sporen erfülltes Gestein, das sogar einer industriellen Ausnutzung fähig ist. In dieselbe Rubrik gehören auch die von Bertrand und Kidston beschriebenen Sporenkohlen aus der Steinkohlenformation, bei denen die Sporen ebenfalls ausgezeichnet erhalten sind; sie haben allerdings wohl nur wissenschaftliches Interesse.

5. Fremdkörper in den Kohlen. Nicht selten findet man in Stein- wie auch in Braunkohle fremde Mineralien und Gesteine eingeschlossen, die sehr verschiedener Entstehung sind und besonders wegen der Eigenheiten der einen Gruppe einer gesonderten Betrachtung bedürfen. Man kann von solchen Flözeinschlüssen zwei Gruppen unterscheiden, die man als autochthone (Ausscheidungen von Mineralsubstanzen aus in der Kohle enthaltenen oder in sie hineingelangten Lösungen verschiedenster Art) und allochthone (solche, die in der heute vorliegenden Form von außen her durch irgendwelche Agenzien in die Kohle hineintransportiert sind) bezeichnen kann.

5a) Autochthone Einschlüsse. Diese bestehen teils aus gewöhnlichen, meist kristallinischen oder kristallisierten Mineralien verschiedener Art, die auf den die Kohle durchziehenden „Lagen" (Schlechten, Absonderungsflächen) in die Kohle teils früher, teils erst nach Erwerb der kohligen Beschaffenheit hineingedrungen sind, andernteils sind es mehr konkretionäre Bildungen ohne erkennbare Kristallstruktur. Von den ersteren seien genannt der Kalkspat, Schwerspat, Schwefelkies, Gips, Brauneisen, Kupferkies u. a. Weit wichtiger sind die konkretionären

Bildungen. In bestimmten Flözen, namentlich (? ausschließlich) paralischer Kohlenbecken findet man eigentümliche, bald runde, bald längliche Knollen, die meistens aus einem dolomitischen Material bestehen; sie sind von einer glänzenden Kohlenschicht umhüllt und oft mit der Kohle sehr eng verbunden („angebacken, angebrannt"). Am häufigsten sind diese Dolomitknollen in den westlichen paralischen Steinkohlenbecken, wo sie bisher im Ruhrbecken (Flöz Katharina und Fine-Frau), im Aachener Kohlenbecken (Grube Maria Flöz 6) gefunden sind; sie fehlen bisher in den belgisch-nordfranzösischen Vorkommen, treten aber in England wieder in großer Menge auf (coal-balls); außerdem sind sie neuerdings im Donetzbecken in Südrußland von Zalessky beobachtet worden. Beim Durchschlagen dieser Knollen oder noch besser bei der Herstellung von Dünnschliffen daraus beobachtet man, daß sämtliche Knollen dicht erfüllt sind mit Massen von echt versteinerten (s. Bd. VII S. 411) Pflanzenresten der Steinkohlenformation, die noch in wunderbarster Weise die anatomische Struktur erkennen lassen. Die Knollen sind deswegen von unschätzbarem Werte für die Wissenschaft geworden, während sie beim Auftreten in größeren Mengen dem Bergbau Aergernis bereiten. Figur 6 zeigt einen Querschliff durch eine solche Knolle. Während man früher daran dachte, daß diese Knollen abgerollt seien und also als Gerölle in die Steinkohle bezw. in deren Urmaterial hineingeraten seien, haben neuere Untersuchungen zweifellos dargetan, daß es sich um Ausscheidungen im Flöze an Ort und Stelle handelt (Stopes und Watson, Kukuk). Schon das Vorkommen von semmelförmigen Knollen, in denen man das Durchgehen derselben Pflanzenreste von der einen Knolle in die andere beobachtet, läßt die Geröllhypothese unannehmbar erscheinen. Aber auch die Pflanzenreste in den Knollen selbst können nicht als eingeschwemmt betrachtet werden, da sie sonst zweifellos im entrindeten Zustande sich finden würden und empfindlichere Teile zerstört sein müßten. Die Pflanzenreste in den Knollen machen vielmehr den Eindruck einer Ablagerung nach Art des Torfes; es liegen oft alle möglichen kleinen und großen Pflanzenreste durcheinander, so daß auch von einer Separation nichts zu spüren ist, und ferner zeigen sich die Pflanzenmassen kreuz und quer durchzogen von den Anhangsorganen der Stigmarien, wie heutzutage der Torf von den Wurzeln der daraufwachsenden Pflanzen durchzogen wird. Man kann also die Dolomitknollen geradezu als echt versteinerten Torf bezeichnen und Kukuk hat dafür mit Recht den Namen Torfdolomite vorgeschlagen. Die Entstehung dieser Ausscheidungen ist also so zu denken, daß von oben her eine die betreffenden Mineralien enthaltende Lösung das Flöz in noch torfigem Zustande durchdrang, daß an einzelnen Stellen eine Ausscheidung der dolomitischen Substanz begann, worauf sich um dieses Niederschlagszentrum ständig mehr Material niederschlug, das zugleich die betreffende Partie des Flözes echt versteinerte. Bei der späteren Inkohlung blieben die Knollen als solche unverändert und lassen noch jetzt die primäre Torfstruktur erkennen, die der umgebenden Kohle längst verloren gegangen ist. Sehr eigenartig bezüglich des Vorkommens dieser Knollen ist die Tatsache, daß sich über dem knollenführenden Flöz stets eine Schicht mit marinen Fossilien findet (Muscheln, Goniatiten usw.); diese marine Schicht enthält oft ebenfalls knollige Ausscheidungen von gewöhnlicher konkretionärer Beschaffenheit. Es ist denkbar, daß das Kalk- und Magnesiamaterial der Muscheln und der marinen Schichten überhaupt das Muttermaterial für die späteren Torfdolomite des darunter liegenden Steinkohlenflözes gewesen ist.

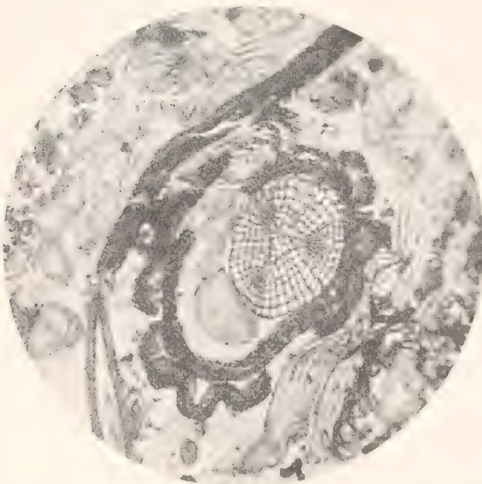


Fig. 6. Querschliff durch eine Dolomitknolle (Torfdolomit, Coal-ball) aus dem Flöz Catharina des Ruhrbeckens. Vergrößert.

Auch in jüngeren Formationen hat man neuerdings in der Braunkohle ähnliche Bildungen kennen gelernt, nämlich Sphärosideritausscheidungen in der tertiären Braunkohle des Kölner Reviers. Hier findet sich jedoch keine marine Schicht über dem Flöz. In Braunkohlenflözen im Braunschweigischen finden sich z. B. bei Helmstedt in der Kohle schwach dolomitische Kalkknollen, die wenigstens zum Teil echt versteinerte Pflanzenreste enthalten. Da sich hier über

dem Flöz marines Unteroligozän findet, so liegt hier vielleicht ein fast vollkommenes Analogon der karbonischen Torfdolomite vor; in jüngeren Ablagerungen, namentlich Torflagern, hat man bisher vergebens nach ähnlichen Bildungen gesucht. Am ehesten darf man sie in den zahlreichen unterseeischen Torflagern, erwarten, die aber leider einer Untersuchung so gut wie unzugänglich sind.

5b) Allochthone Einschlüsse. Hin und wieder findet man in der Steinkohle ganz unvermittelt typisch abgerollte Stücke von Granit, Quarzit und anderen Gesteinen, von denen der Natur nach selbstverständlich ist, daß sie von außen her auf irgendeine Weise in die Kohle hineingeschwemmt sein müssen. Von den Allochthonisten wurde das Vorkommen solcher Gerölle mit Vorliebe als ein Beweis für die Entstehung der Kohlen durch Anschwemmung angeführt; durchaus mit Unrecht, denn gerade in den zweifellos autochthonen Flözen paralischer Becken, wie Oberschlesien, Ruhr, Belgien usw. finden sie sich mit Vorliebe mitten in den Flözen mit typischen Stigmarienböden. Man hat daran gedacht, daß die Steine bei Ueberschwemmungen der Steinkohlenmoore in den Wurzeln ausgerissener schwimmender Bäume mitgebracht worden seien; Potonié hat darauf hingewiesen, wie die Tange am Meeresstrande die Steine, an denen sie festgewachsen sind, mit heraufnehmen können und anderswo zur Ablagerung bringen. Da es gerade von den paralischen Steinkohlenmooren anzunehmen ist, daß sie in der Nähe des Meeres lagen, so ist ein solcher Gedanke ebenfalls diskutabel. Die Gerölle sind übrigens gelegentlich auch Stücke härterer Kohle, die sich in abgerolltem Zustande in der Steinkohle eingebettet finden, meist aus Kannelkohle bestehend. Ein Rätsel bilden jedoch gewisse Vorkommnisse von durchaus geröllähnlich aussehenden Kohlenknollen im Innern von Flözen, deren Kohlenbeschaffenheit mit der der Knollen durchaus übereinstimmt. Am bekanntesten sind die Vorkommnisse von Vasas bei Fünfkirchen in Ungarn, jedoch treten sie gelegentlich auch anderwärts auf. Die Annahme, daß diese Kohlenknollen bloß durch Druck entstanden seien, scheint wenigstens im allgemeinen nicht annehmbar. Die Frage ist vielmehr noch durchaus in der Schwebe.

6. Zersetzungserscheinungen der Kohlen. Die Praxis lehrt, daß die Qualität der Kohlen bei längerem Lagern an der Luft sich verändert, d. h. verschlechtert; es tritt eine Abnahme des Gasgehalts, der Kokfähigkeit, der Heizkraft, des Zusammenhaltes der Stückkohlen ein. Man beugt diesen Schädigungen vor durch Bespritzen der Kohlen mit Kalk, weit besser hat sich jedoch die Lagerung unter Wasser bewährt, die allerdings umständlich ist. Außer diesen in das Gebiet der Verwitterung fallenden Vorgängen ist besonders noch die Neigung mancher Kohlen und bituminöser Gesteine zur Selbstentzündung zu erwähnen. Es ist bekannt, daß manche Flöze sich von selbst entzündet haben, sobald durch die Gewinnungsarbeiten der Luftsauerstoff Zutritt erhielt. Solche Flözbrände sind für den Bergmann außerordentlich unangenehme Erscheinungen, da Löschungsversuche oft vergeblich sind und nur ein Abdämmen des Flözes, d. h. vollständiger Abschluß der atmosphärischen Luft dem Brande ein Ziel setzen kann, der oft nach Jahren erst erloschen ist; während dieser Zeit kann in dem betreffenden Flöze nicht gebaut werden. Mit den Flözbränden lassen sich die ebenfalls höchst peinlichen Brände von Kohlenstapeln durch Selbstentzündung vergleichen. Nicht nur reine Kohle, sondern auch bituminöse oder kohlenhaltige Gesteine entzünden sich bei dichter Lagerung häufig von selbst; dieser Umstand ist die Ursache der für die Umgegend außerordentlich unangenehmen Haldenbrände, d. h. Brände in den Aufschüttungen des aus der Grube geförderten Nebengesteins der Kohlen. Heutzutage hört man seltener von solchen Haldenbränden, da das mitgewonnene Nebengestein in der Grube versetzt wird (d. h. in die durch den Abbau entstehenden Hohlräume geschüttet wird). Der von Goethe geschilderte brennende Berg im Saarbrückenschen war eine solche brennende Halde. Berühmt war auch der jetzt erloschene Flözbrand im Zwickauischen, der den Boden dort lange Zeiten hindurch an einigen Stellen so erwärmte, daß er mit Vorteil zur Gemüsetreiberei nach Art eines Treibhauses ausgenutzt wurde.

Die Ursache der Selbstentzündung der Kohle ist noch wenig geklärt, und vielleicht sind überhaupt verschiedene Ursachen dafür maßgebend. Früher dachte man daran, daß der in der Kohle fast regelmäßig vorhandene Schwefelkies bei der Oxydation eine starke Erwärmung und schließlich Entzündung der Kohle herbeiführen könne. Später dachte man an die oft zahlreich in den Flözen vorhandene Faserkohle (Rußkohle, Holzkohle), die nach Art der künstlichen Holzkohle Sauerstoff zu verdichten imstande ist und daher eine stärkere Oxydation bewirken kann. Zweifellos spielen bei solchen Selbstentzündungen in der Kohle enthaltene leicht oxydierbare Stoffe eine große Rolle, in welcher Weise dies jedoch in den einzelnen Fällen vor sich geht, ist noch recht ungewiß. Bei der oft pulverigen feinkörnigen Braunkohle begreift man die Selbstentzündungen leichter, und es mögen ähnliche Vorgänge dabei mitspielen, wie bei der Selbstentzündung anderer organischer Körper, wie Heu, Sägespäne usw.

7. Verwendung und Bedeutung für die Menschheit. Die außerordentlich vielseitige und massenhafte Verwendung der Kohle soll hier nur in einigen Grundzügen angedeutet werden. Die Bedeutung der Kohle für die Menschheit kann dadurch ermessen werden, daß mit dem Verschwinden der Kohlen aus unserem Kulturleben dieses selbst einen vollständigen Stillstand erleben würde. In der Tat sind Kohle und Eisen die Grundlagen, auf denen die gesamte Technik und überhaupt das heutige Kulturleben aufgebaut sind. Man kann bei der Kohlenverwendung die direkte Ausnutzung der Kohlen in Form von Brennstoff unterscheiden von einer indirekten, wie dies Kukuk tut. Die direkte Ausnutzung ist die augenfälligste und im alltäglichen Leben in der mannigfachsten Form vorkommende Benutzungsweise. Hier ist zunächst die Benutzung als Heizmaterial zur Dampferzeugung, ferner für Heizzwecke, besonders aber die Benutzung für metallurgische Zwecke zu nennen. Bei diesen dient die Kohle dazu, aus den Erzen durch Reduktion das Metall zu gewinnen. In der Hochofenindustrie wird die Kohle fast ausschließlich in der Form des Kokses benutzt. Das Verbrennen der Kohle im Haushalt des einzelnen spielt gegenüber den ungeheueren Mengen, die die Metallindustrie verschlingt, nur eine verschwindende Rolle, und besonders gilt das für die Steinkohle, da in vielen Gegenden gerade in Deutschland die Braunkohle in der Form der handlichen Briketts fast ausschließlich als Hausbrandkohle benutzt wird.

Als Beispiele für die indirekte Benutzung der Kohle, bei der also daraus gewonnene Produkte in Gasform das eigentlich ausgenutzte Material darstellt, seien vor allem die Erzeugung des Leuchtgases genannt, das außer zur Beleuchtung auch als Krafterzeuger in den Gaskraftmaschinen benutzt wird. Es gibt noch andere aus den Kohlen gewonnene Gasarten, die in der Technik benutzt werden. Von diesen seien das Wassergas genannt, das durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen dargestellt wird; das erzeugte Gas ist reich an Kohlenoxyd (CO). Ein anderes sich durch die Darstellungsweise etwas unterscheidendes Gas ist z. B. das Mondgas, nach dem Erfinder genannt.

Einige Worte seien noch der industriell ja außerordentlich wichtigen Kokerei gewidmet. Ueber die Eigenschaften der Kokskohlen und ihre Brauchbarkeit zum Koksprozeß war schon S. 812 etwas gesagt worden. Unter Umständen kann man auch nicht backende Kohlen bei der Kokerei mitverwenden, indem man sie gewöhnlichen Backkohlen beimischt. Die Koksausbeute oder das Koksausbringen ist verschieden und beträgt z. B. für eine Fettkohle des Ruhrbeckens 65—78%. Sehr wichtig ist, daß zum Verkokungsprozeß Feinkohle benutzt werden kann, die früher sich einer bedeutend geringeren Wertschätzung erfreute als die Stückkohle. Im allgemeinen werden auf den mit Kokerei versehenen Steinkohlenbergwerken die Kohlen nach verschiedenen Stückgrößen in einer Separationsanlage (Kohlenwäsche) getrennt und dabei zugleich von den „Bergen" (Verunreinigungen durch das Nebengestein) befreit. Die Feinkohlen sind es in erster Linie, die dann in die Kokerei gehen.

Der Koksprozeß selbst wird in schmalen und tiefen, etwa 6—8 Tonnen fassenden Kammern aus feuerfestem Gestein vorgenommen, die zu größeren Koksbatterien vereinigt sind. Die Einleitung des Koksprozesses oder der Verbrennung wird durch brennende Abgase vorgenommen, die beim Koksprozeß selbst gewonnen werden. Nach Beendigung des Koksprozesses werden die Kammern geöffnet und der Koks durch sogenannte Ausdrückmaschinen aus den Kammern herausgestoßen und mit Wasser abgelöscht.

Die neueren Kokereien arbeiten meist mit Gewinnung der sogenannten Nebenprodukte aus den Koksabgasen. Wo dies nicht der Fall ist, wird den Destillationsgasen der Teer entzogen und das dann noch übrige Gas zu Heizzwecken für die Koksöfen, zur Beleuchtung usw. wieder verwandt. Bei den Kokereien mit Nebenproduktengewinnung findet aber eine viel weitere Ausnutzung der Abgase statt, die noch ca. 4500 WE. enthalten. Die wichtigsten Produkte aus diesen Gasen sind Ammoniak und Teere. Aus den ersteren wird das als Düngemittel sehr gesuchte schwefelsaure Ammoniak $(NH_4)_2SO_3$ gewonnen. Der Rohteer wird dann einer fraktionierten Destillation unterworfen, bei der die verschiedenen Teeröle gewonnen werden: Leichtöle (Siedepunkt bis 150°), Mittelöle (150 bis 220°), Schweröle (220 bis 270°) und Anthrazenöle (bis 400°). Den Destillationsrückstand bildet Steinkohlenpech. Die einzelnen Destillate werden wieder durch Sonderdestillation behandelt und z. B. aus den Leichtölen Benzol und Toluol (diese beiden sind auch die Ausgangsprodukte für die Anilinfarbenindustrie u. a.), und Xylol gewonnen, aus den Mittelölen wird u. a. Karbolsäure, Lysol und Naphthalin hergestellt. Die übrigen Oele dienen als Schmieröle, zur Imprägnierung von Holz usw. Einen ganz ähnlichen Nebenproduktenprozeß findet man bei der Leuchtgasfabrikation, bei der ja auch Koks erzeugt wird, der allerdings bedeutend geringwertiger als der Kokereikoks ist.

An die Nebenproduktengewinnung aus der Steinkohle erinnert diejenige aus gewissen Braunkohlen, nämlich den Pyropissitkohlen und Schwelkohlen des Zeitz-Weißenfelser Braunkohlenreviers. Hier wird durch einen Destillationsprozeß ebenfalls eine Menge von Oelen und auch von festen Kohlenwasserstoffen gewonnen, von denen das Paraffin am wichtigsten ist.

Trotz seiner weit geringeren Heizkraft wird örtlich auch die jüngste „Kohlenart", der Torf, sowohl als Brennmaterial wie auch zu industriellen Zwecken ausgenutzt. Am wichtigsten ist hier die Gründung von elektrischen Ueberlandzentralen in Torfgebieten, wie solche besonders im Hannoverschen schon mehrfach im Betrieb sind. Auch Nebenprodukte aus den Torfgasen versucht man neben dem Kraftgas zu gewinnen. Ebenso sind Versuche, den Torf zu verkoken, vielfach ausgeführt worden, so z. B. wird im Oldenburgischen in Elisabethfehn Torf mit 25% Wasser in Torfkoksöfen verkokt und die Abgase auf Torfkreosotöl, Torfgasöl, Rohparaffin und Pech weiter verarbeitet. Diese Versuche der Torfausnutzung dürften für gewisse Gegenden noch eine Zukunft haben, um so mehr, da manche Anlagen sehr ökonomisch arbeiten.

7a) Die Steinkohlenvorräte der Erde und die Erschöpfungsfrage. Bei dem ungeheueren und noch ständig steigenden Ver-

brauch an Kohlen ist für einzelne Gebiete die Frage der Erschöpfung der Kohlenschätze bereits in fühlbare Nähe gerückt, und bei der Wichtigkeit der Kohle hat man sich auch in den noch mit reichen Kohlenschätzen versehenen Steinkohlengebieten mit der Frage beschäftigen müssen, wie lange man unter Annahme einer verhältnismäßigen Steigerung des Bedarfs, wie sie ständig stattfindet, in den einzelnen Kohlengebieten noch auf die Kohlengewinnung rechnen kann. Ueber die gewonnenen Kohlenmassen und die Beteiligung der einzelnen Länder der Welt geben die Tabellen am Schluß Auskünfte, zu denen weitere Erläuterungen überflüssig sind. Einige kleinere Steinkohlenvorkommnisse in Deutschland und auch anderwärts sind ja bereits vollständig abgebaut, wie z. B. die Wettiner Kohlen bei Halle, die größeren Vorkommnisse befinden sich jedoch noch im Betrieb. Was die Kohlenvorräte der einzelnen deutschen Kohlenbecken anlangt, so ist man hier natürlich zum Teil auf Schätzungen angewiesen, die auf der Erschließung der Kohlenbecken durch die Grubenbaue und Tiefbohrungen beruhen. Für den rechtsrheinisch-westfälischen Steinkohlenbezirk, also das eigentliche Ruhrbecken, beträgt in der Tiefe von 0 bis 1000 m die abbauwürdige Kohlenmenge nach Kukuk und Mintrop 30,416 Millionen cbm, bis 2000 m Teufe 67,416 Millionen cbm. Hiernach würde der Kohlenvorrat bis 1500 m für die Gasflamm- und Gaskohlen im ganzen 1300 bis 2000 Jahre, für die Fettkohlen 500 bis 700 Jahre, für die Magerkohlen 1000 bis 1800 Jahre ausreichen. Frech hatte den Kohlenvorrat für das westfälische Becken 1911 auf über 1000 Jahre angenommen. Die kolossalen Kohlenmengen des oberschlesischen Beckens sollen nach Michael allein für den preußischen Anteil bis 1000 m Tiefe 60 Milliarden Tonnen betragen und werden bei der noch verhältnismäßig geringen Ausnutzung der Kohlenschätze dieses Beckens ebenfalls auf über 1000 Jahre noch ausreichen. Bedeutend schlechter sind die Verhältnisse in den kleineren deutschen Steinkohlenbecken; im Königreich Sachsen (Zwickau und Lugau) kann man nur noch auf etwa 100 Jahre Kohlenproduktion rechnen und ähnlich dürften die Verhältnisse in Mittelböhmen und Zentralfrankreich liegen. Nicht viel länger ist das niederschlesische Becken versorgt (nach Frech ca. 150 Jahre), während das Saarbrückener noch auf etwa 400 bis 500 Jahre Kohlen hat.

Der Kohlenvorrat Englands vermindert sich durch die ungeheuere Produktion, die allerdings längst durch die der Vereinigten Staaten übertroffen ist, zusehends. Die dort vorhandene Kohlenmenge wird auf 100 Milliarden Tonnen geschätzt, die jährliche Ausbeute auf 230 Millionen Tonnen und hieraus eine dauernde Kohlenproduktion von ca. 600 Jahren gefolgert. Nach Frech sollen die Verhältnisse aber bedeutend ungünstiger liegen und die englischen Kohlen schon in 250 bis 350 Jahren erschöpft sein. Unter Uebergehung weniger wichtiger Steinkohlengebiete, deren Produktionszahlen aus den Tabellen am Schluß ~~sehr wichtig~~ sind, sei noch auf die Kohlenvorräte der Vereinigten Staaten eingegangen, deren Kohlenproduktion bei weitem die größte der Welt darstellt (38,5% im Jahre 1911 gegenüber Großbritannien mit 23,5%, Deutschland mit 20,20% und der Gesamtförderung aller übrigen Länder von nur 18% der Weltproduktion). Trotz der ganz gewaltigen Vorräte, die auf 1 382 780 Millionen Tonnen geschätzt werden, wird die Produktion nur noch auf etwas über 100 Jahre reichen. Bei Annahme einer jährlichen Produktionssteigerung von 7,36% gelangt man zu dem Resultat (nach Frech), daß in etwa 107 Jahren die Steinkohlen der Vereinigten Staaten verbraucht sein werden, wobei noch besonders schwerwiegend der durch den raubbauartigen Abbau entstehende Abbauverlust in die Wage fällt, der auf fast 50%, also die Hälfte der gewinnbaren Kohlen geschätzt wird.

Für andere steinkohlenreiche Länder, wie namentlich China und Sibirien ist nur eine ganz ungewisse Schätzung möglich, jedoch sind die Steinkohlenvorräte in diesen Ländern noch ganz ungeheuer und es ist wohl möglich, daß nach der Erschöpfung oder mit dem Herannahen dieser die Industrie eine räumliche Verschiebung nach diesen Gebieten erfahren wird, wofern nicht in den jetzigen Ländern der Hauptkohlenproduktion bis dahin für einen Ersatz der Kohlen durch andere Mittel gesorgt ist. Als wichtigster Kohlenersatz kommt bisher die Wasserkraft in Frage, deren Ausnutzung ja bei uns erst in den Anfängen steckt und sich mehr auf die gebirgigen Landstriche beschränkt.

7b) Tabellen über Steinkohlenproduktion, Verbrauch usw. (aus dem kleinem Buch von Kukuk „Unsere Kohlen“ meist nach dem Jahrbuch des Essener Bergbauvereins).

Als Beispiel für die Entwickelung des Bergbaues seit Ende des 18. Jahrhunderts sei die des Oberbergamtsbezirks Dortmund von 1792 bis 1912 angeführt.

Jahr	Anzahl der Werke	Produktion an Kohle t	Wert der Produktion Mk.	Belegschaft
1792	154	176 676	683 667	1 357
1800	158	230 558	1 039 015	1 546
1850	198	1 665 662	10 385 094	12 741
1870	220	11 812 528	67 626 048	51 391
1880	202	22 495 204	102 953 856	80 152
1890	177	35 469 290	282 441 997	127 794
1905	175	65 373 531	548 913 105	267 798
1909	163	82 803 676	823 000 272	340 567
1910	165	86 864 504	849 204 000	345 136
1911	162	91 329 000	888 360 000	352 555
1912	164	100 258 413	—	371 095

Kokserzeugung der wichtigsten Kohlenproduktionsländer in 1000 t.

	1900	1905	1909	1910	1911
Vereinigte Staaten	16 628	29 240	35 666	37 813	32 255
Deutschland	–	16 491	21 408	23 600	25 410
Großbritannien	—	17 732	19 170	19 642	—
Rußland	2 244	2 301	2 630	2 750	—
Belgien	2 435	2 239	2 973	3 111	3 161
Frankreich	2 289	2 268	2 472	2 688	2 900
Oesterreich	1 228	1 400	1 985	1 999	2 058
Welt (insgesamt)	—	76 000	91 000	97 000	—

Kohlengewinnung der Erde von 1895 bis 1911 in 1000 t.

Länder	1895	1900	1905	1909	1910	1911
1. Ver. Staaten von Nordamerika	175 193	244 653	356 272	411 806	455 025	438 300
2. Großbritannien	192 705	228 795	239 918	267 995	268 677	276 200
3. Deutschland	79 169	109 290	121 299	148 788	152 828	160 700
(Braunkohlen)		-	—	(68 658)	69 531	73 700
4. Oesterreich-Ungarn	10 791	12 440	13 673	14 923	15 171	49 100
(Braunkohlen)	21 864	26 668	28 781	(33 765)	32 792	
5. Frankreich	27 583	23 722	35 218	37 253	37 862	39 300
(Braunkohlen)	437	683	709	(719)	708	
6. Rußland	9 099	16 157	18 668	25 824	23 927	26 000
7. Belgien	20 458	23 463	21 775	23 518	23 084	23 100
8. Japan	4 811	7 489	11 542	15 213	15 535	—
9. China	—	-	- -	12 840	14 591	—
10. Australischer Bund	4 360	6 487	7 617	12 300	—	—
11. Britisch-Indien	3 595	6 217	8 553	12 060	—	-
12. Kanada	3 156	5 088	7 953	10 904	—	-
13. Spanien	1 739	2 583	3 203	3 310	—	—
14. Transvaal	1 028	459	2 649	2 800	—	—
15. Neuseeland	739	1 112	1 611	1 741	-	-
16. Natal	161	245	1 148	1 630	—	—
17. Niederlande	127	320	495	1 100	-	—
18. Bosnien	199	395	540	696	—	-
19. Italien	305	480	413	555	-	-
20. Niederl.-Indien	131	206	309	540	- -	
21. Franz.-Indien	113	194	297	365	—	—
22. Schweden	224	252	322	247	-	-
23. Kapland	78	180	149	160	—	- -
24. Britisch-Borneo	41	51	59	91	—	—
Insges. Kohlengewinnung der Welt	582 939	767 218	935 854	1 110 010	1 152 000	etwa 1 165 000

Als Beispiel für die relativen Verbrauchsmengen der einzelnen Gewerbe diene die Statistik der inländischen Abnehmer des westfälischen Kohlensyndikats (1911).

Es wurden verbraucht von	1911 t	1911 %
Metallhütten aller Art, Eisenhütten, Herstellung von Eisen und Stahl usw.	28 249 869	41,22
Hausbedarf	8 789 934	12,83
Eisenbahn- und Straßenbahn-Bau und -Betrieb	7 926 096	11,57
Gewinnung von Steinkohlen und Koks, Brikettherstellung	4 860 173	7,09
Binnen-, See- und Küstenschiffahrt, Hochseefischerei, Hafen- und Lotsendienst, Kriegsmarine	3 642 954	5,32
Industrie der Steine und Erden	3 233 271	4,72
Gasanstalten	2 274 513	3,32
Textilindustrie, Bekleidungs- und Reinigungsgewerbe	2 000 325	2,92
Chemische Industrie	2 022 015	2,95
Elektrische Industrie	1 070 744	1,56
Brauereien und Branntweinbrennereien	734 090	1,07
Papierindustrie und polygraphische Gewerbe	901 499	1,32
Industrie der übrigen Nahrungs- und Genußmittel	646 512	0,94
Die übrigen Industrien	2 153 520	3,17
Sa.	68 526 115	100,—

Deutschlands Kohlenförderung. Einfuhr und Ausfuhr von 1885 bis 1911.

Jahr	Förderung		Einfuhr von Kohle, Koks und Briketts		Ausfuhr von Kohle Koks und Briketts	
	Steinkohle in 1000 t	Braunkohle in 1000 t	Steinkohle in 1000 t	Braunkohle in 1000 t	Steinkohle in 1000 t	Braunkohle in 1000 t
1885	58 320	15 355	2 376	3648	8 956	14
1895	79 169	24 788	5 117	7181	10 361	16
1905	121 299	52 512	9 400	7945	18 157	20
1910	152 828	69 105	11 196	7398	24 257	62
1911	160 750	73 766	10 914	7069	27 406	58

Literatur. ***H. Potonié,*** *Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt. V. Aufl., 1910.* — ***J. J. Stevenson,*** *The formation of coal beds. I—IV. Proceed. Amer. philos. Soc., Vol. 50, p. 1—116, 1911; Vol. 50, p. 519—643, 1911; Vol. 51, p. 423—553, 1912; Vol. 52, p. 31—162, 1913 mit sehr vollständiger Literatur. Auch andere Schriften desselben Verf. (Coal basin of Commentry 1910 u. a.).* — *Von den zahlreichen Schriften* ***C. Eg. Bertrands*** *seien genannt: Ce que les coupes minces des charbons de terre nous ont appris sur leur modes de formation. Congrès internat. Mines, Métall., Géologie appliquée. Lüttich 1905, 44 pp. und 9 Doppeltafeln (kurze zusammenfassende Darstellung).* — *Les Bogheads à Algues. Bull. Soc. Belge Géol. Pal. Hydr., t. VII, 1893, p. 45—81, t. IV, V.* — ***Gümbel, C. v.,*** *Beiträge zur Kenntnis der Texturverhältnisse der Mineralkohlen. Sitzgsb. Kgl. bayer. Ak. Wiss. 1883, S. 111 ff.* — *Als neuere zusammenfassende Schrift auch:* ***J. Cornet,*** *La formation des Charbons et des Pétroles. Géologie, t. III, p. 1—103, Mons 1913.* — ***A. Renier,*** *Les méthodes paléontologiques etc. Rev. univers. mines, métall. etc. 4e série, t. XXI & XXII, 1908 u. a. Schriften desselben Verf.* — ***M. C. Stopes und D. M. S. Watson,*** *On the present distribution and origine of the calcareous concretions in coal-seams, known as coal-balls, Philos. Transact. Roy. Soc. London, Ser. B, Vol. 200, p. 167—218, t. 17—19, 1907.* — ***P. Kukuk,*** *Unsere Kohlen. 1913 u. a. Schriften desselben Verf.* — ***F. Frech,*** *Aus der Vorzeit der Erde. V. Steinkohle, Wüsten und Klima der Vorzeit. 2. Aufl. 1911.* — ***Derselbe,*** *Die Steinkohlenfelder Deutschlands 1912, u. a. Schriften desselben Verf.* — *Ferner Schriften von* ***Kidston, Göppert, Grand'Eury, Fayol, Petzholdt, Sterzel, Dawson, Arber, White*** *usw.*

W. Gothan.

Kohlensäurederivate und Puringruppe.

1. Allgemeines. 2. Ester der Kohlensäure. 3. Chloride der Kohlensäure. 4. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure. 5. Amidderivate der Kohlensäure und Thiokohlensäuren: Carbaminsäuren, Urethane. 6. Kohlensäurediamid, Carbamid oder Harnstoff: α) Alkylverbindungen usw. β) Sulfoharnstoff usw. γ) Nitro-, Nitroso- und Aminoderivate. 7. Guanidin usw. 8. Ureide der α) Fettsäuren, β) Kohlensäure, γ) Oxysäuren, δ) Aldo- und Ketocarbonsäuren, ε) Dicarbonsäuren. 9. Puringruppe: Harnsäure (Purin), Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Methylxanthine, Purinalkaloide (Theobromin, Theophyllin, Coffein).

1. Allgemeines. Vom Kohlendioxyd, CO_2, leiten sich theoretisch zwei Hydrate ab, die in freiem Zustand nicht erhalten werden können: die gewöhnliche oder Metakohlensäure und die Orthokohlensäure:



$$CO_2 \rightleftarrows CO(OH)_2 \rightleftarrows C(OH)_4.$$

Von den Derivaten dieser beiden Säuren sind besonders die der gewöhnlichen Kohlensäure von Bedeutung. Die Abkömmlinge der Orthosäure kommen hier nicht in Betracht. Ihre Ester, $C(OR)_4$, besitzen nur theoretisches Interesse. Andere Derivate, wie Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, Halogenpikrin, $CCl(NO_2)_3$, Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$ usw. sind an anderer Stelle des Werkes behandelt (vgl. die Artikel „Aliphatische Kohlenwasserstoffe", „Nitroverbindungen" usw.). Im Nachfolgenden werden deshalb unter Kohlensäurederivaten stets solche der gewöhnlichen oder Metakohlensäure, $CO(OH)_2$, verstanden.

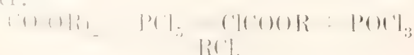
Die Kohlensäure ist die einfachste Oxykarbonsäure; sie kann als Oxyameisensäure, HO.COOH, angesehen werden. Vor anderen Oxysäuren ist sie durch ihre zweibasische Natur ausgezeichnet, welche sich in der Fähigkeit zur Bildung zweier Reihen von Salzen offenbart (vgl. den Artikel „Kohlenstoff"). In analoger Weise leiten sich von der Kohlensäure auch zwei Reihen von Estern, Chloriden und Amiden ab. Ersetzt man O-Atome der Kohlensäure durch Schwefel, so gelangt man zu Thio- bezw. Sulfkohlensäuren, die in freiem Zustand ebenfalls nicht beständig sind. Wie die Kohlensäure als Verbindung zwischen CO_2 und H_2O anzusehen ist, sind diese Stoffe als Kombinationen von CO_2, COS und CS_2 mit H_2S oder H_2O anzusprechen. Als Nitril der Kohlensäure kann die Cyansäure, HO.CN, bezeichnet werden, während die Rhodan-

wasserstoffsäure, HS.CN, das Nitril der Thiokohlensäure, HS.COOH, repräsentiert. Die Halogencyanverbindungen sind dementsprechend Nitrile von Halogenderivaten der Kohlensäure, z. B. Chlorcyan, Cl.CN, das Nitril der Chlorkohlensäure, ClCOOH usw. Cyanamid, $H_2N.CN$, wäre als Nitril der Carbaminsäure, $H_2N.COOH$, aufzufassen usw. Alle diese und andere „Cyanverbindungen" sind in einem besonderen Artikel berücksichtigt.

Das wichtigste Amidderivat der Kohlensäure ist der Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. Von ihm, der selbst hohes physiologisches Interesse beansprucht, leiten sich zahlreiche Verbindungen ab, die als Bausteine des tierischen und pflanzlichen Organismus oder als Stoffwechselprodukte auftreten. Manche von ihnen besitzen auch bemerkenswerte physiologische Wirkungen. Genannt seien hier nur Guanidin, $HN:C(NH_2)_2$, und seine Derivate Kreatin und Kreatinin. Ferner die Ureide, d. h. Verbindungen von Harnstoff und organischen Säuren, zu denen unter anderen das bekannte Schlafmittel Veronal zählt. Endlich die Diureide, welche den Harnstoffrest zweimal enthalten. Unter diesen ragt besonders die Gruppe der Purine hervor, zu welcher Harnsäure sowie die Alkaloide des Kaffee, Tee und Kakao, Coffein und Theobromin gehören. Andere Purinabkömmlinge sind wesentliche Bestandteile der Nukleinsäuren, die ihrerseits als integrierende Bausteine der Zellkernsubstanz anzusehen sind. In diesen hochkomplizierten Produkten treten die Purine demnach als Stoffe auf, an welche die Lebensfunktionen geknüpft sind.

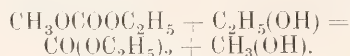
2. Ester der Kohlensäure. *α*) saure Ester: Existieren frei nur bei sehr niederer Temperatur und entstehen aus flüssiger Kohlensäure, CO_2, und dem betreffenden Alkohol. Die Salze können durch Einwirkung von CO_2 auf Alkoholate erhalten werden. Sie sind an sich beständig, werden aber durch Wasser leicht zersetzt. Auch Phenolate addieren CO_2 unter Bildung entsprechender Estersalze, die als Zwischenprodukte bei der Synthese aromatischer Oxycarbonsäuren nach Kolbe von hohem technischen Interesse sind (vgl. Salizylsäure im Artikel „Säuren").

β) Neutrale Ester: Können auf verschiedenen der für die Estergewinnung üblichen Wege dargestellt werden (vgl. den Artikel „Ester"). Aetherisch riechende Flüssigkeiten, die sich leicht hydrolysieren lassen. Mit Ammoniak entstehen erst Carbaminsäureester, dann Harnstoff. Phosphorpentachlorid führt in Chlorameisensäureester über:



$$CO(OR)_2 + PCl_5 = ClCOOR + POCl_3 + RCl.$$

Von theoretischer Bedeutung ist, daß auf verschiedenen Wegen bereitete gemischte Ester identisch sind, so die Produkte aus Chlorameisensäuremethylester und Aethylalkohol sowie aus Chlorameisensäureäthylester und Methylalkohol. Es ist das ein Hinweis auf gleichartige Funktion der beiden OH-Gruppen der Kohlensäure. Bemerkt sei auch die leichte Austauschbarkeit niederer Alkyle gegen höhere, z. B. von Methyl gegen Aethyl:



$$CH_3OCOOC_2H_5 + C_2H_5(OH) = CO(OC_2H_5)_2 + CH_3(OH).$$

Hinsichtlich der Orthokohlensäureester, $C(OR)_4$, mag erwähnt werden, daß sie Umsetzungsprodukte von Natrium-Alkoholaten mit Chlorpikrin, $CCl_3(NO_2)$, sind und ebenfalls aetherisch riechende Flüssigkeiten darstellen. Mit Ammoniak entsteht aus ihnen Guanidin, $HN = C(NH_2)_2$.

3. Chloride der Kohlensäure. Von den beiden Chloriden der Kohlensäure ist das Monoderivat, die Chlorkohlensäure, Cl.COOH, nur in Form der Ester darstellbar. Das Dichlorid, $COCl_2$, hingegen ist schon seit 1811 unter der Bezeichnung Phosgen bekannt.

Die Chlorkohlensäureester (oder Chlorameisensäureester), ClCOOR, entstehen bei Umsetzung von Alkoholen mit gekühltem Phosgen und sind flüchtige, heftig riechende Substanzen. Sie reagieren leicht mit Wasser, Ammoniak, Alkohol, organischen Natriumverbindungen, Magnesiumalkylhaloiden usw. und erinnern in dieser Beziehung durchaus an das Verhalten von Säurechloriden. Wie diese haben sie deshalb synthetische Bedeutung. Der Methylester siedet bei 71,5°, der Aethylester bei 93°.

Phosgen, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, $COCl_2$, bildet sich a) durch Vereinigung von CO mit Cl_2 im Licht (Davy, 1811) oder bei Gegenwart von Kohle (Paterno), b) durch Oxydation von Chloroform, $CHCl_3$, c) durch Behandlung von Tetrachlorkohlenstoff mit sehr viel Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und d) beim Durchleiten von CO durch Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Phosgen ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das sich durch Abkühlen leicht verdichten läßt und bei 8° siedet. Es ist löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders in Toluol. Wasser zersetzt es langsam. Infolge der Beweglichkeit der Chloratome ist es eine sehr reaktionsfähige Substanz. Mit Alkoholen entstehen Chlorkohlensäureester, mit Ammoniak Harnstoff; Ammoniumchlorid liefert mit Phosgen bei 400° sogenanntes Harnstoffchlorid, $ClCONH_2$. Durch Kondensation von Phosgen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten nach Friedel und Crafts resul-

tieren Ketone vom Benzophenontyp. Unter diesen hat besonders das Michlersche Keton $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ für die Teerfarbindustrie Bedeutung. Weitere technische Anwendung findet Phosgen bei der Darstellung der arzneilich gebrauchten Urethane (s. unten).

Von Bromiden der Kohlensäure ist in neuerer Zeit die Existenz eines Kohlenoxybromids, $COBr_2$, sichergestellt, das bei 64,5° siedet und dem Phosgen in chemischer Hinsicht ähnelt. Jodide sind nicht bekannt.

4. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure. Durch Substitution von Sauerstoff durch Schwefel leiten sich von der Kohlensäure 5 verschiedene Säuren ab, und zwar:

a) HO.CO.SH, Thiokohlensäure oder Thiolkohlensäure,

b) HO.CS.OH, Sulfkohlensäure oder Thionkohlensäure,

c) HS.CO.SH, Dithiokohlensäure oder Dithiolkohlensäure,

d) HS.CS.OH, Sulf-thiokohlensäure oder Thion-thiolkohlensäure,

e) HS.CS.SH, Sulf-dithiokohlensäure oder Trithiokohlensäure.

Die Nomenklatur dieser Stoffe gründet sich auf die Bezeichnung einfach gebundenen Schwefels mit Thio- oder Thiol-, doppelt gebundenen Schwefels mit Sulf- oder Thion.

Als zugehörige Anhydride oder Sulfanhydride sind für die Säure a das Kohlendioxyd, für die Säuren a, b und c das Kohlenoxysulfid, COS, und für d und e der Schwefelkohlenstoff, CS_2, anzusehen. Bezüglich dieser Stoffe vgl. den Artikel „Kohlenstoff".

Die verschiedenen Thio- und Sulfkohlensäuren sind in freiem Zustand sämtlich nicht beständig. Soweit sie Sulf-Schwefel enthalten, sind sie farbig (gelb-rot) und leicht oxydierbar. Ihre Ester und Salze bilden sich nach folgenden allgemeinen Reaktionen:

α) Umsetzung von CO_2, COS oder CS_2 mit Alkalisulfid oder Alkalimerkaptid, z. B.



$$CO_2 + KSH = HO.CO.SK$$
$$COS + KSR = KO.CS.SR$$

β) Vereinigung von COS oder CS_2 mit Alkoholaten, ferner

γ) aus den Chloriden $COCl_2$, $CSCl_2$, ClCOOR usw. mit Alkoholen, Alkoholaten, Merkaptanen, Alkalimerkaptiden usw.

a) Thiokohlensäure: das K-Salz der Aethylestersäure, sogenanntes Bendersches Salz, $KS.COOC_2H_5$, entsteht aus COS und KOC_2H_5.

b) Sulfkohlensäure: der Aethylester wird aus $CSCl_2$ und $NaOC_2H_5$ erhalten. Aetherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 161°. Gibt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammon, NH_4NCS. Das Dichlorid ist das sogenannte Thiophosgen, $CSCl_2$, das aus CS_2 und Cl_2 erhalten wird. Hierbei entsteht zunächst Perchlormethylmerkaptan, welches mit Zinnchlorür reduziert wird:



$$CS_2 \xrightarrow[SCl_2]{+Cl_2} CCl_3S.Cl \xrightarrow{SnCl_2} CSCl_2.$$

Das Thiophosgen siedet bei 73°. In chemischer Hinsicht ähnelt es dem Phosgen, hat aber nicht die gleiche technische Bedeutung wie dieses.

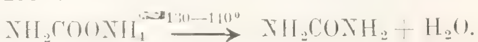
c) Dithiokohlensäure: Die Ester sind knoblauchartig riechende Stoffe. Das Methylderivat siedet bei 169°, die Aethylverbindung bei 196°.

d) Sulfthiokohlensäure: Die Salze der Estersäure oder Xanthogensäure, ROCS.SMe, entstehen bei Umsetzung von Alkoholaten mit CS_2. Wichtig ist das in gelben Nadeln kristallisierende Kaliumsalz, welches als Mittel gegen die Reblaus benutzt wird. Die Kupferoxydulsalze sind intensiv gelb. Dieser Eigentümlichkeit verdankt die Säure ihren Namen (ξανθός = gelb). Beim Kochen von Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff bilden sich Zellulose-Xanthogenate, die mit Wasser aufquellen und dann die sogenannte Viskose liefern. Diese ist für die Papier- und Zeugfabrikation von Bedeutung, vor allem aber auch zur Herstellung von Kunstseide (Viskoseseide).

e) Sulfdithiokohlensäure; Trithiokohlensäure, unbeständige, rotbraune Flüssigkeit (vgl. auch den Artikel „Thio- und Sulfoverbindungen").

5. Amidderivate der Kohlensäure und der Thiokohlensäuren. Von den beiden Amidderivaten der Kohlensäure ist das Monamid, die Carbaminsäure, in freiem Zustand nicht erhältlich. Das Diamid ist der altbekannte Harnstoff. Wegen seiner Wichtigkeit wird er in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

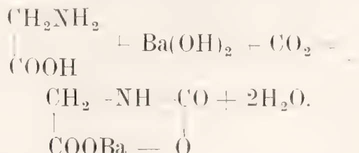
5a) Carbaminsäure, $HO.CONH_2$, findet sich als Kaliumsalz im Blut und Harn der Pferde, seltener im menschlichen Harn. Das Ammoniumsalz entsteht durch direkte Vereinigung von 2 Mol. NH_3 mit 1 Mol. CO_2 und ist ein Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonats. Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° geht es in kohlensaures Ammon über. Eine analoge Umwandlung erfahren die löslichen Carbaminate der Erdalkalien, ein Umstand, der bei der Abscheidung von Erdalkalien mittels gewöhnlichen Ammoncarbonats zu berücksichtigen ist. Beim Erhitzen von trockenem carbaminsauren Ammonium auf 130 bis 140° wird Harnstoff erhalten:



$$NH_2COONH_4 \xrightarrow{130-140^0} NH_2CONH_2 + H_2O.$$

Salze von Carbaminosäuren bilden sich auch, wenn Aminosäuren und die aus diesen aufgebauten Peptone, Albumosen und Proteine in wässeriger Lösung bei Gegenwart

von Alkalien oder Erdalkalien, insbesondere Barytwasser, mit CO_2 behandelt werden. Da die entstehenden Salze nicht nur ziemlich schwer löslich sind, sondern untereinander eine genügende Differenz im Lösungsvermögen zeigen, so kann man mit ihrer Hilfe die genannten Stoffe nicht nur abscheiden und reinigen, sondern auch trennen. Das Verfahren ist um so wertvoller, als die Aminosäuren usw. aus den Carbaminosalzen leicht regenerierbar sind, z. B. durch Erwärmen mit Ammoncarbonat (Siegfried). Der Reaktionsmechanismus ist dieser:



$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + Ba(OH)_2 + CO_2 = \begin{matrix} CH_2-NH-CO \\ | \qquad\quad | \\ COOBa - O \end{matrix} + 2H_2O.$$

Ebenso unbeständig wie die Carbaminsäure sind auch deren N-substituierte Derivate, z. B. Phenylcarbaminsäure, $HO.CONH.C_6H_5$. Wohl charakterisierte Stoffe sind aber die Ester dieser Säuren, die sogenannten Urethane (siehe unter 5b).

An geschwefelten Carbaminsäuren läßt die Theorie drei voraussehen, nämlich

α) $HS.CO.NH_2$, Thiolcarbaminsäure,
β) $HO.CS.NH_2$, Sulfcarbaminsäure und
γ) $HS.CS.NH_2$, Dithiocarbaminsäure.

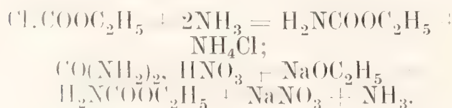
Die beiden ersteren sind im freien Zustand nicht bekannt. Die Dithiocarbaminsäure (für die auch die Formel $(HN:)C(SH)_2$ in Betracht kommt), ist ein rötliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoffsäure und H_2S spaltet. Mit H_2O liefert sie Cyansäure und H_2S. Die N-Alkylderivate der Dithiocarbaminsäure entstehen beim Erhitzen von CS_2 mit primären oder sekundären Aminen, z. B.



$$CS_2 + H_2NR = HS.CS.NHR.$$

Bei der Oxydation mit Jod liefern diese Stoffe Thiuramdisulfide der Formeln $(-S.CS.NHR)_2$ bezw. $(-S.CS.NR_{,}R_{,,})_2$.

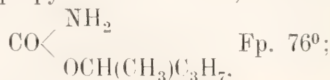
5b) Die Carbaminsäureester oder Urethane, $RO.CONR_{,}R_{,,}$, entstehen auf verschiedene Weise. Wichtige Bildungsarten sind u. a. die aus Kohlensäureestern oder Chlorkohlensäureestern und Ammoniak oder Aminen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie die aus Harnstoffsalzen und Alkoholen, z. B.



$$Cl.COOC_2H_5 + 2NH_3 = H_2NCOOC_2H_5 + NH_4Cl;$$
$$CO(NH_2)_2.HNO_3 + NaOC_2H_5 = H_2NCOOC_2H_5 + NaNO_3 + NH_3.$$

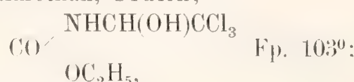
Die Urethane sind flüchtige Substanzen, die mit Ammoniak oder Aminen Harnstoffe liefern, durch Alkalien aber Verseifung erleiden. Von Bedeutung ist die hypnotische Wirkung der Urethane. Diese steigt mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Esteralkyl und ist bei sekundären Alkoholradikalen größer als bei primären. Die schlafbringende Wirkung ist zwar keine sehr sichere, aber die Benutzung der Substanzen ist meist unbedenklich, weil sie keine schädigenden Nebenwirkungen haben. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann durch Alkyl, Aryl und Acyl ersetzt werden. In den letzteren Derivaten ist der dann noch verbleibende H durch Metall substituierbar.

Das Urethan selbst ist der Aethylester der Carbaminsäure. Er stellt große Tafeln dar, die bei 50° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 184°. Von Schlafmitteln aus der Klasse der Urethane seine folgende genannt: Methylpropylcarbinolurethan, Hedonal,



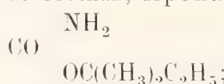
$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ OCH(CH_3)C_3H_7 \end{matrix} \quad Fp.\ 76°;$$

Chloralurethan, Uralin,



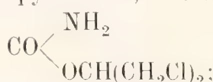
$$CO\begin{matrix} NHCH(OH)CCl_3 \\ OC_2H_5, \end{matrix} \quad Fp.\ 103°;$$

Amylenhydrat-Urethan, Aponal,



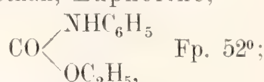
$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ OC(CH_3)_2C_2H_5; \end{matrix}$$

Dichlorisopropylurethan, Aleudrin,



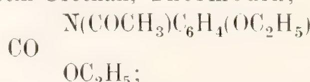
$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ OCH(CH_2Cl)_2; \end{matrix}$$

Phenylurethan, Euphorine,



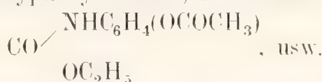
$$CO\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ OC_2H_5, \end{matrix} \quad Fp.\ 52°;$$

Phenacetin-Urethan, Thermodin,



$$CO\begin{matrix} N(COCH_3)C_6H_4(OC_2H_5) \\ OC_2H_5; \end{matrix}$$

Acetyl-Oxyphenylurethan, Neurodin,

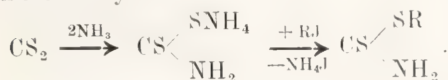


$$CO\begin{matrix} NHC_6H_4(OCOCH_3) \\ OC_2H_5 \end{matrix} \quad , usw.$$

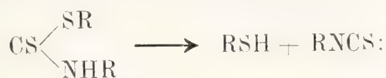
Von Interesse sind sodann die Nitrosourethane, $NO.NR.COOR$, welche aus Alkylurethanen durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten werden. Bei der Behandlung mit methylalkoholischem Kali liefern sie Diazoparaffine (v. Pechmann). So ist z. B. das Nitrosomethylurethan, $C_2H_5OCON(NO)CH_3$, Ausgangsprodukt für das hochinteressante Diazomethan $N_2{:}CH_2$.

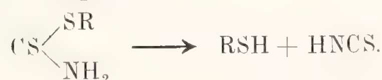
Erwähnt seien ferner die Nitrourethane, $ROCONHNO_2$, welche durch Umsetzung von Urethanen mit starker Salpetersäure oder Aethylnitrat erhalten werden. Nitrourethan selbst ist Ausgangssubstanz bei der Gewinnung des merkwürdigen Nitramids, $NH_2.NO_2$ (Thiele).

Thiourethane sind gleichfalls bekannt. Zu nennen sind die Dithiourethane, die Ester der Dithiocarbaminsäure, $HS.CS.NH_2$. Sie entstehen u. a. durch Umsetzung des aus CS_2 und alkoholischem Ammoniak erhältlichen dithiocarbaminsauren Ammoniums mit Jodalkyl:

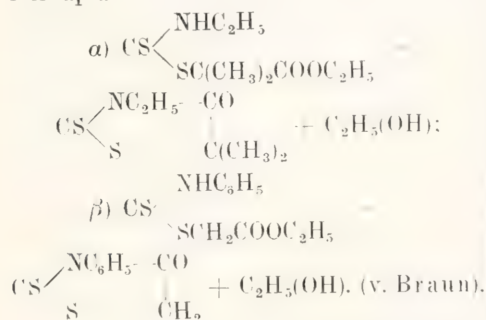


Benutzt man statt Ammoniak ein Amin, so resultieren Derivate der Formel $CS\langle{}^{SR}_{NHR}$ bezw. $CS\langle{}^{SR}_{NR_{\prime}R_{\prime\prime}}$. Die dialkylierten Derivate sind beständig gegen Erhitzen, die anderen erleiden Zerfall in Merkaptan und Senföl bezw. Rhodanwasserstoff:





Interessant ist die Überführbarkeit geeigneter Dithiourethane in Thiazolderivate zyklischer Struktur. So liefern z. B. die Produkte aus CS_2, Aethylamin und α-Bromisobuttersäureester (α) oder aus CS_2, Anilin und Bromessigester (β) beim Erwärmen nicht Merkaptane und Senföle sondern Thiazole:



6. Kohlensäurediamid, Carbamid oder Harnstoff $CO(NH_2)_2$. Der durch den Eiweißstoffwechsel disponibel werdende Stickstoff wird von den fleischfressenden Säugetieren größtenteils in Form von Harnstoff abgeschieden; Harnstoff findet sich ferner im Harn fleischfressender Vögel und Reptilien. Von anderen Harnstoffvorkommnissen seien genannt: Muskeln, Leber, Blut, Milch, Galle, Speichel, Lymphe, Schweiß usw.

Auch im Pflanzenreiche (Lycoperdonarten) ist Harnstoff aufgefunden. Die vom erwachsenen Menschen täglich produzierte Menge beträgt etwa 28 bis 30 g. Im Menschenharn ist der Harnstoff denn auch zuerst entdeckt (Rouelle, 1773, der ihn als extractum saponaceum urinae bezeichnete). Sodann ist Harnstoff die erste „organische" Substanz, deren Synthese aus anorganischem Material gelungen ist (L. Wöhler, 1828). Von Darstellungsverfahren seien folgende genannt: 1. Aus Harn: Man fällt aus dem Harn Phosphate, Sulfate usw. mit einer Mischung von Bariumnitrat und Barytwasser, filtriert und dampft auf ein kleines Volumen ein. Durch Zusatz von Alkohol werden Salze und Extraktivstoffe abgeschieden. Die abfiltrierte alkoholische Lösung wird möglichst eingeengt, der Rückstand mit Salpetersäure verrieben und nach 24 Stunden filtriert. Durch Umsetzen des salpetersauren Harnstoffs mit Bariumcarbonat gewinnt man schließlich den reinen Harnstoff. 2. Nach Wöhler durch Eindampfen einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat. Dabei bildet sich Ammoniumisocyanat, das sich zu Harnstoff umlagert

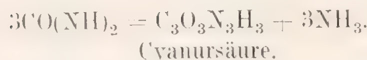


Nebenher entsteht Kaliumsulfat, von dem der gebildete Harnstoff durch Alkohol getrennt werden kann. Bemerkt sei, daß der Umlagerungsvorgang auch umkehrbar ist, wenn auch nur in geringem Maße. 3. Weitere Synthesen, aus denen sich die Konstitution des Harnstoffs eindeutig ergibt, benutzen die Umsetzung von Urethanen, Kohlensäureestern, Chlorkohlensäureestern sowie Harnstoffchlorid und Phosgen mit Ammoniak. Weiterhin geht Ammoniumcarbaminat bei 130 bis 140° in Harnstoff über, desgleichen thiocarbaminsaures Ammonium. 4. Technisch gewinnt man Harnstoff durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Phenylcarbonat: $CO(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2C_6H_5(OH)$. Das Phenol wird durch Phosgen wieder in Phenylcarbonat zurückverwandelt, so daß der Prozeß sehr rationell arbeitet (Hentschel).

Der Harnstoff bildet große rhombische Prismen oder Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Er schmilzt bei 132°. Sein Geschmack ist eigenartig kühlend. Er hat schwach basische Eigenschaften und bildet mit einem Aequivalent Säure Salze, unter denen das Nitrat und Oxalat wegen Schwerlöslichkeit und charakteristischer Kristallform bemerkenswert sind. Mit Salzen entstehen Doppelverbindungen, so mit Kochsalz und besonders mit Merkurinitrat. Diese Quecksilberverbindungen sind von wechselnder Zusammensetzung und durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Der Harnstoff ist keine sehr beständige Verbindung. So zerfällt er beim Erhitzen auf 150 bis 160° in Ammoniak, Biuret und Cyansäure (Cyanursäure):

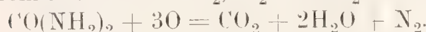


$$2CO(NH_2)_2 = H_2NCONHCONH_2 + NH_3;$$
Biuret



$$3CO(NH_2)_2 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3.$$
Cyanursäure.

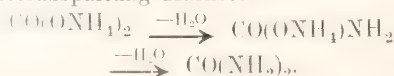
Kochen mit Alkalien oder Säuren, desgleichen Erhitzen mit Wasser über 100° verseifen zu CO_2 und NH_3 (bezw. Ammoncarbonat). Im faulenden Urin findet infolge Bakterien (Ferment)-Wirkung ein analoger Prozeß statt. Oxydationsmittel wie salpetrige Säuren oder Hypochlorit- bezw. bromit führen in CO_2, N_2 und H_2O über:



$$CO(NH_2)_2 + 3O = CO_2 + 2H_2O + N_2.$$

Der Harnstoff findet zur Herstellung mancher Arzneimittel beschränkte technische Verwertung. Solche Arzneimittel sind Ursol = salicylsaurer Harnstoff, Urol oder Urocol = chinasaurer Harnstoff und Urisolvin = Mischung von Harnstoff mit Lithiumcitrat. Außerdem ist Harnstoff als konservierender Zusatz zu Nitrozellulosepulvern empfohlen, da er die bei deren eventueller Zersetzung freiwerdenden nitrosen Gase unschädlich zu machen geeignet ist.

Bildung des Harnstoffs im Organismus. Hierüber sind verschiedene Theorien aufgestellt, unter denen die Oxydationstheorie von Hofmeister und die Anhydridtheorie von Schmiedeberg die bemerkenswertesten sind. Nach der ersteren Ansicht soll sich Harnstoff aus dem durch Oxydation von NH_3 entstandenen Rest $—NH_2$ und dem gleichfalls durch Oxydation gebildeten Komplex $—CONH_2$ bilden. Tatsächlich schien es auch, als ob die Gruppe $—CONH_2$ im Organismus disponibel sei, da verfütterte Aminosäuren wie Taurin, Tyrosin u. a. als sogenannte Uraminosäuren, d. h. als Kondensationsprodukte mit Harnstoff wieder erschienen. Da aber solche Uraminosäuren sich bei Gegenwart von Alkalien leicht aus Aminosäuren und Harnstoff bilden, andererseits hinsichtlich der Herkunft der Gruppe $—CONH_2$ (ob aus Glycocoll, $H_2NCH_2.COOH$, durch Oxydation oder aus bereits gebildetem Harnstoff) Zweifel bestehen, so ist zurzeit ein definitives Urteil noch nicht möglich. Hingegen hat die Anhydridtheorie sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich. Sie nimmt an, daß Eiweiß zu CO_2, NH_3 und H_2O verbrannt wird, ebenso wie ja auch Zucker vollkommene Oxydation zu CO_2 und H_2O erfährt. Aus den Eiweißendprodukten bilden sich Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbaminat; diese liefern dann unter Wasserabspaltung Harnstoff:



$$CO(ONH_4)_2 \xrightarrow{-H_2O} CO(ONH_4)NH_2 \xrightarrow{-H_2O} CO(NH_2)_2.$$

Gestützt wird diese Theorie durch die Tatsache, daß die überlebende Leber nicht nur diese beiden Ammonsalze, sondern auch Ammon-acetat, -formiat und -tartrat in Harnstoff überzuführen vermag (v. Schröder). Ebenso lassen sich auch Aminosäuren in Harnstoff umwandeln (Salaskin).

Ort der Harnstoffbildung ist nicht allein die Leber, wie man lange Zeit anzunehmen geneigt war. Man kann z. B. die Leberfunktion völlig ausschalten, ohne daß die Harnstoffbildung deshalb aufgehoben oder auch nur sehr erheblich herabgesetzt würde. Die Beobachtung, daß das Verhältnis Harnstoff: Ammoniak etwas zugunsten des letzteren verschoben wird, kann auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Er liegt jedenfalls sehr nahe, die Harnstoffbildung als eine allgemeine Eigenschaft der lebenden Zellen anzusehen (v. Fürth).

Bedeutung des Harnstoffs im Stoffwechsel des Menschen. Die mittlere Harnstoffmenge des Harns beträgt beim gesunden Menschen und bei gemischter Kost etwa 30 g täglich. Sie schwankt mit der Ernährung und in pathologischen Fällen. Bei Kindern ist sie relativ größer als bei Erwachsenen, etwa das doppelte pro 1 kg Körpergewicht berechnet.

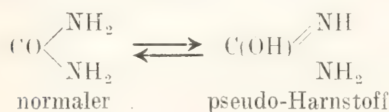
Das Verhältnis des Harnstoff-Stickstoffs zum gesamten Harn-Stickstoff heißt Oxydationskoeffizient. Der Wert desselben beträgt etwa 90 bis 93:100, d. h. vom Stickstoff des Harnes entfallen allein 90 bis 93 % auf den Harnstoff. Der Rest verteilt sich auf Ammoniak, Harnsäure, Kreatin-Kreatinin, Hippursäure, Purinbasen usw. Die Bestimmung des Oxydationskoeffizienten gewährt also einen vorzüglichen Einblick in die Stoffwechselvorgänge und erlaubt Schlüsse von erheblicher Tragweite. Auch die Feststellung der absoluten Harnstoffmenge ist von Wichtigkeit, da sowohl pathologische Vermehrung (Hyperazoturie) als auch Verminderung (Hypazoturie) beobachtet werden. Erstere findet sich bei solchen Krankheiten, die Zerfall von Organeiweiß befördern; die letztere hat ihre Ursache in mangelhafter Oxydation der Eiweißstoffe. An Stelle von Harnstoff werden dann oft Leucin und Tyrosin beobachtet. Auch bei gewissen Nierenleiden ist die Harnstoffmenge im Harn vermindert. Alsdann kann eventuell Abscheidung auf anomalem Wege erfolgen, z. B. durch den Speichel.

Nachweis des Harnstoffs im Harn: Hierfür sind eine ganze Reihe von Reaktionen angegeben. Besonders wichtig ist die Abscheidung in Form des Nitrats oder Oxalates. Weiterhin kommt die Biuretprobe in Betracht (s. Biuret S. 848). Ein schneller Nachweis ist mittels der Schiffschen Furfurolprobe möglich: Zu dem konzentrierten Harn (1 bis 2 Tropfen) setzt man ½ ccm gesättigten Furfurolwassers und

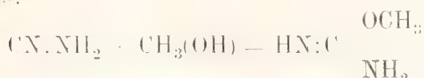
einige Tropfen konzentrierter Salzsäure. Eine innerhalb weniger Minuten eintretende prächtig purpurviolette bis rote Färbung zeigt Harnstoff an. Von anderen Harnbestandteilen gibt Allantoin eine ähnliche, aber schwächere Reaktion. Für Menschenharn, der nur Spuren von Allantoin enthält, kommt dieser Umstand aber nicht in Betracht. Bei Tierharn, der reich an Allantoin sein kann, ist die Probe natürlich unsicher.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn. 1. Nach Liebig mittels Merkurinitratlösung. Diese Bestimmung hat nur noch historisches Interesse. 2. Nach Knop-Hüfner u. a. durch Oxydation des Harnstoffs mit „Bromnatronlauge". Hierbei zerfällt der Harnstoff gemäß: $CO(NH_2)_2 + 3O = CO_2 + 2H_2O + N_2$; der gebildete Stickstoff wird gemessen. Das Verfahren leidet an dem Uebelstande, daß nicht aller Harnstoff gemäß dem Schema oxydiert wird und daß andere Harnbestandteile wie Ammoniak, Kreatinin, Harnsäure usw. weitgehend mit oxydiert werden. Die Methode ist deshalb nur bedingt genau. 3. Nach Mörner-Sjöqvist-Folin: Durch Baryt sowie Alkohol-Aether wird ein Teil der störenden N-haltigen Stoffe abgeschieden, im Filtrat durch Eindampfen mit Magnesia das Ammoniak vertrieben und dann durch Salzsäure-Magnesiumchloridgemisch bei 150 bis 155⁰ hydrolysiert. Unter diesen Bedingungen bleiben noch vorhandene Harnsäure und Hippursäure unverändert, so daß tatsächlich das gebildete Ammoniak nur aus dem Harnstoff stammt. Seine Menge wird durch Alkalisieren der sauren Reaktionsflüssigkeit und Ueberdestillieren in titrierte Salzsäure ermittelt.

Die von der Theorie vorauszusehende Pseudoform des Harnstoffs

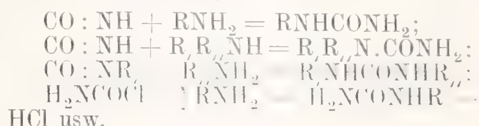


ist nur in Form von Derivaten nachgewiesen. So bildet sich z. B. der Methylisoharnstoff, der auch als Amid des Iminokohlensäuremethylesters angesehen werden kann, bei der Umsetzung von Cyanamid mit Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäuregas:



$$CN.NH_2 + CH_3(OH) = HN:C\begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Derivate des Harnstoffs. *a*) Alkyl- und Arylderivate. Solche entstehen bei der Reaktion von Isocyanaten, Isocyansäureestern, Harnstoffchlorid und Phosgen mit primären oder sekundären Aminen. Je nach Wahl der Komponenten resultieren Mono-, Di- usw. Derivate. Bei den Di-Verbindungen können die Substituenten an einem N fixiert (asymmetrische Produkte) oder auf beide N-Atome verteilt sein (symmetrische Produkte):



$$CO:NH + RNH_2 = RNHCONH_2;$$
$$CO:NH + R_{'}R_{''}NH = R_{'}R_{''}N.CONH_2;$$
$$CO:NR_{'} + R_{''}NH_2 = R_{'}NHCONHR_{''};$$
$$H_2NCOCl + 2 RNH_2 = H_2NCONHR'' + $$

HCl usw.

Die alkyl- bezw. arylsubstituierten Harnstoffe ähneln der Muttersubstanz durchaus. Wie diese liefern sie mit einem Aequivalent Säure salzartige Verbindungen. Zudem sind sie weiße kristallisierte Substanzen. Die monoalkylierten zerfallen beim Erhitzen in Cyansäure (Cyanursäure) und Amin. Von den zahlreichen überhaupt bekannten Vertretern seien nur folgende genannt:

Methylharnstoff, Fp. 102⁰; Aethylharnstoff, Fp. 92⁰; as-Diäthylharnstoff, Fp. 70⁰; symm.-Diäthylharnstoff, Fp. 112⁰; Tetraäthylharnstoff, Kp. 210 bis 215⁰, pfefferminzartig riechendes Oel; Phenylharnstoff, Fp. 144⁰; symm. Diphenylharnstoff, Carbanilid, Fp. 235⁰; auch zyklische Alkylenharnstoffe sind bekannt, z. B. Methylenharnstoff, $CO\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\rangle CH_2$, und Aethylidenharnstoff, $CO\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\rangle CHCH_3$, Fp. 154⁰. Sie entstehen aus Harnstoff mit Form- bezw. Acetaldehyd.

β) Sulfoharnstoff, Sulfocarbamid, Thioharnstoff, Schwefelharnstoff, $CS\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ oder $C(SH)\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$. Er entsteht durch eine analoge Reaktion wie der gewöhnliche Harnstoff durch Umlagerung von Rhodanammonium (Reynolds, 1869):



$$NH_4NCS \rightleftarrows CS(NH_2)_2.$$

Der Prozeß geht bei 170 bis 180⁰ vonstatten, bleibt aber unvollständig, da er in weit höherem Maße umkehrbar ist als die Umlagerung von Ammoniumisocyanat in Harnstoff.

Eine andere Bildungsweise ist die aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff (in Gegenwart einer Spur Ammoniak): $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$. Der Thioharnstoff bildet rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen und bei 172⁰ schmelzen. Der Geschmack ist bitter. In bezug auf die Reaktionen ähnelt er in vieler Hinsicht dem Harnstoff, zeigt aber auch wieder ein ganz andersartiges Verhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140⁰

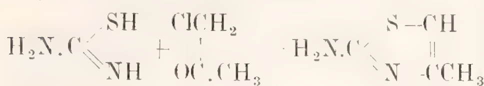
gibt er Rhodanammon. Alkalien und Säuren spalten gemäß: $CS(NH_2)_2 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + 2NH_3$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Harnstoff gebildet. Mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd bilden sich Salze eines Disulfids



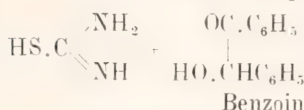
die sich von der Isoform des Sulfoharnstoffs ableiten. Metalloxyde wie PbO, HgO, Ag_2O usw. liefern schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Thioharnstoff Cyanamid:

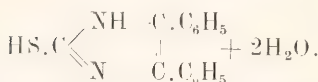


Mit α-Chloraldehyden und α-Chlorketonen findet Kondensation zu Amidothiazolen statt. Ketonalkohole, wie Benzoin, reagieren mit Sulfoharnstoff unter Glyoxalinbildung:



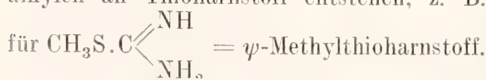




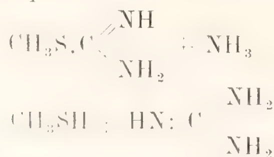


α-β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfhydrat.

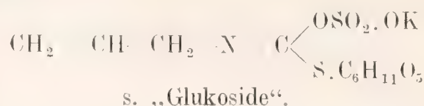
Aus diesen und ähnlichen Umsetzungen kann gefolgert werden, daß der Thioharnstoff nicht nur als Diamid der Sulfkohlensäure, $CS(NH_2)_2$, sondern auch als Amid der Iminothiokohlensäure, $HN:C<\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix}$, angesehen werden kann. Von dieser letzteren, der sogenannten Pseudostruktur, leiten sich vielleicht die Salze des Sulfoharnstoffs ab. Sicher anzunehmen ist diese Formel aber für Alkylderivate, die durch Addition von Jodalkylen an Thioharnstoff entstehen, z. B.



Die Konstitution dieser und ähnlicher Verbindungen ergibt sich aus dem Verhalten gegen Ammoniak, welches in Merkaptan und Guanidin spaltet:



Als Abkömmling der Iminothiokohlensäure ist übrigens auch das Glukosid des Senfsamens, das myronsaure Kalium oder Sinigrin anzusehen, dessen Konstitution diese ist:

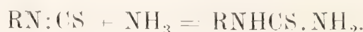


s. „Glukoside".

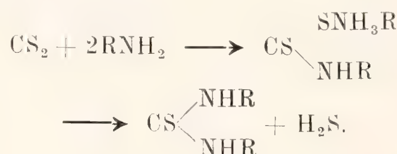
Unter dem Einfluß des im Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin zerfällt das Sinigrin in d-Glukose, Allylsenföl und Kaliumbisulfat:



Alkyl- und Arylderivate des normalen Thioharnstoffs entstehen nach mehreren Reaktionen: 1. Bei Umsetzung von Senfölen (= Isosulfocyansäureestern) mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen z. B.



2. Beim Erhitzen von primären Aminen mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat. Hierbei entstehen zunächst Salze von Dithiocarbalkylaminsäuren, die dann H_2S abspalten:



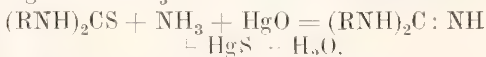
Die alkyl- oder arylsubstituierten Thioharnstoffe spalten beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder konzentrierter Salzsäure leicht Amin ab und liefern Senföle:



Der Schwefel ist gegen Sauerstoff austauschbar, was z. B. durch Erhitzen mit Quecksilber- oder Bleioxyd bewirkt werden kann. Diese Reaktion zeigen aber nur die disubstituierten Produkte. Die Monoderivate zerfallen hierbei in substituierte Cyanamide und H_2S:



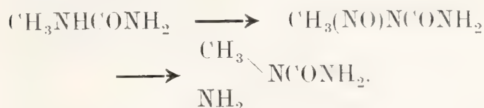
Disubstituierte Sulfoharnstoffe liefern mit HgO und NH_3 oder Aminen Guanidine:



Die Sulfoharnstoffe sind farblose, neutrale Substanzen: Aethylsulfoharnstoff, Fp. 113°; Diäthylsulfoharnstoff, Fp. 77°; Allylsulfoharnstoff (Thiosinamin), Fp. 74°; Phenylsulfoharnstoff (Sulfocarbanilid), Fp. 154°; Diphenylsulfoharnstoff (Thiocarbanilid), Fp. 151°.

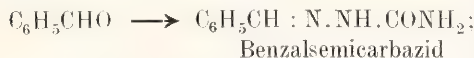
γ) N-Nitroso-Nitro-Amino-usw.-Derivate des Harnstoffs. Die monoalky-

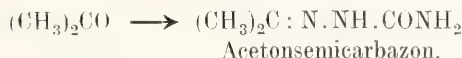
lierten Harnstoffe gehen unter dem Einfluß von salpetriger Säure in Nitrosoderivate über, aus denen durch Reduktion Hydrazinharnstoffe, sogenannte Semicarbazide, erhalten werden:



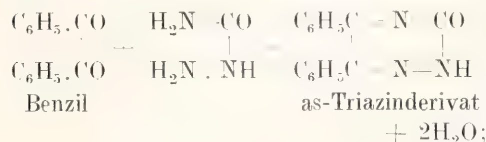
Nitroharnstoffe werden durch Eintragen von Harnstoffnitraten in konzentrierte Schwefelsäure erhalten. Sie sind starke Säuren, welche Acetate zerlegen. Bei der Reduktion entstehen wiederum Semicarbazide, so insbesondere aus dem Nitroharnstoff, $NO_2NHCONH_2$, selbst das

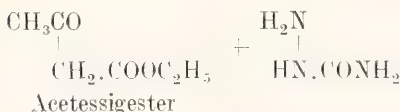
Semicarbazid, $NH_2NHCONH_2$, das auch als Hydrazid der Carbaminsäure angesehen werden kann. Die bei 96° schmelzende Substanz ist auch auf anderen Wegen zugänglich. Semicarbazid hat basische Eigenschaften und bildet mit Säuren gut kristallisierende Salze. Es ist ein wichtiges Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit denen es die sogenannten Semicarbazone liefert:

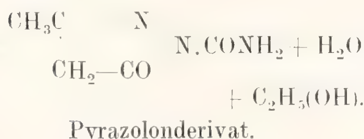




Besonders in der Terpenchemie ist das Semicarbazon als wertvolles Reagens sehr geschätzt. Mit Diketonen, Ketocarbonsäuren usw. liefert Semicarbazid zyklische Derivate, z. B.



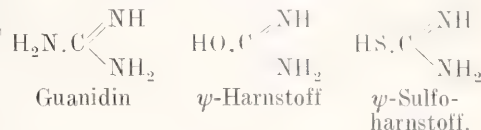




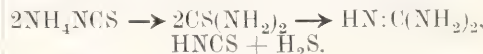
Auch die aus den Nitrosoalkylharnstoffen erhältlichen Alkylsemicarbazide, $H_2N.NR.CONH_2$, reagieren mit Aldehyden und Ketonen.

Ein Thiosemicarbazid oder Aminothioharnstoff, $H_2NNHCS.NH_2$, Fp. 181°, entsteht aus Hydrazinsulfat und Rhodankalium: $H_2N.NH_2 + CSNH = NH_2NHSCNH_2$. Die Substanz gibt mit Aldehyden und Ketonen ebenfalls Semicarbazone, die mit Quecksilber-, Silber- und Kupfersalzen schwer lösliche Verbindungen bilden, welche die Isolierung der Produkte oft sehr erleichtern.

7. Guanidin und Derivate. Das schon mehrfach erwähnte Guanidin ist als Imidoharnstoff oder Amidin der Carbaminsäure aufzufassen. Es ist somit ein Analogon des Pseudoharnstoffs und Pseudosulfoharnstoffs, die als Amidine der Kohlen- und Thiokohlensäure angesehen werden können:

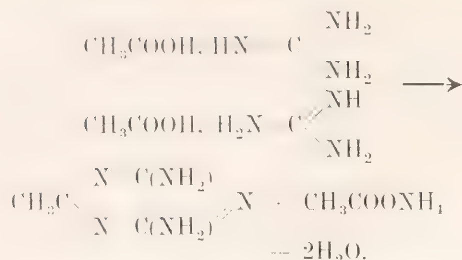


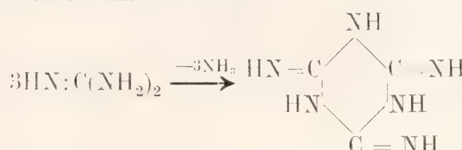
Guanidin ist zuerst aus dem Guanin des Guano (vgl. Abschnitt 9 „Purine") durch Oxydation erhalten worden (Strecker 1861). Es findet sich auch unter den Oxydationsprodukten von Eiweiß, Kasein und Leim. Weiterhin ist es im Zuckerrübensaft enthalten. Seine Bedeutung beruht auf seinen Beziehungen zu wichtigen Naturprodukten, so zum Kreatin (s. unten) usw. Die Darstellung des Guanidins kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Sehr bequem erhält man es aus Rhodanammonium durch Erhitzen. Dabei entsteht zunächst Sulfoharnstoff (vgl. S. 843), der dann unter H_2S-Abspaltung Guanidinrhodanat liefert:



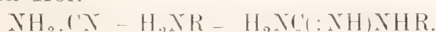
Es entsteht ferner durch Vereinigung von Cyanamid mit Ammoniak: $CN.NH_2 + NH_3 = HN:C(NH_2)_2$. Da Cyanamid jetzt technisch im großen gewonnen wird (das Ca-Derivat entsteht durch Erhitzen von Calciumcarbid im Stickstoffstrom), so ist die Reaktion als Darstellungsmethode für Guanidin sehr rationell.

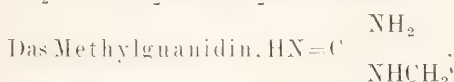
Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle. Es ist eine sehr starke einsäurige Base, die sogar Kohlensäure anzieht und dem Aetznatron nahe steht. In seinen Lösungen ist ein dissoziiertes Guanidoniumhydroxyd $HN:C(NH_2)NH_3(OH)$ anzunehmen, das dem Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$ vergleichbar ist. Die Salze des Guanidoniumkomplexes kristallisieren sehr gut und sind zum Teil schwer löslich, so das Nitrat und das Pikrat. Die fettsauren Guanidine geben beim Erhitzen sogenannte Guanamine, welche dem Tricyanwasserstoff nahe stehen. Mit dem Acetat verläuft der Prozeß folgendermaßen:





Guanidin wie auch Guanidincarbonat liefern Melamin:



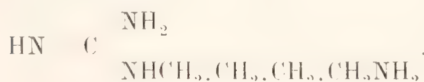


Beim Erhitzen mit Barytwasser wird Guanidin in Harnstoff und Ammoniak gespalten.

Alkyl- und Arylderivate des Guanidins sind leicht darstellbar, z. B. aus Cyanamid und primären Aminen bei Gegenwart von HCl:

$NH_2.CN + H_2NR = H_2NC(:NH)NHR.$

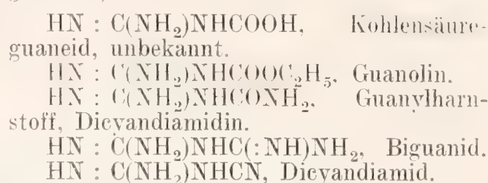
Das Methylguanidin, $HN=C\begin{smallmatrix}NH_2\\NHCH_3\end{smallmatrix}$, ist ein normaler Bestandteil des Harnes von Menschen, Pferd und Hund. Es ist ferner im Fleisch und Fleischextrakt nachgewiesen. Ein Guanidinderivat ist auch das aus Heringssperma darstellbare Agmatin, das sich durch Vereinigung von Tetramethylendiamin und Cyanamid synthetisch darstellen läßt und als δ-Aminobutylguanidin zu bezeichnen ist:



Nitroguanidin entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch auf Guanidin. Bei vorsichtiger Reduktion gibt es Nitrosoguanidin, bei stärkerer Reduktion aber Aminoguanidin, von welchem sich interessante Produkte ableiten, auf die hier nicht eingegangen werden kann (Thiele).

Im Anschluß an das Guanidin seien dessen Kondensationsprodukte mit Säuren besprochen. Es sind dies die sogenannten Guaneide, welche zu den im 8. Abschnitt behandelten Ureiden in naher Beziehung stehen. Unter den Guaneiden sind ebenso wie unter den Ureiden physiologisch wichtige Stoffe.

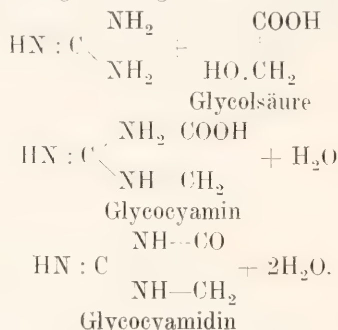
Die Acylguaneide oder Guaneide der Fettsäuren bieten kein besonderes Interesse. Mehr schon das Guaneid der Kohlensäure, dessen Ester, Amid, Amidin und Nitril als Guanolin, Guanylharnstoff, Biguanid und Dicyandiamid (Cyanguanidin) bekannt sind:



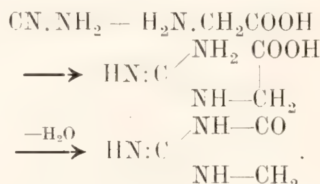
$HN:C(NH_2)NHCOOH$, Kohlensäureguaneid, unbekannt.
$HN:C(NH_2)NHCOOC_2H_5$, Guanolin.
$HN:C(NH_2)NHCONH_2$, Guanylharnstoff, Dicyandiamidin.
$HN:C(NH_2)NHC(:NH)NH_2$, Biguanid.
$HN:C(NH_2)NHCN$, Dicyandiamid.

Dieses letztere wird aus Calciumcyanamid, CaN.CN, erhalten und schmilzt bei 205°. Es nimmt sehr leicht 1 Mol. H_2O auf, dabei in Dicyandiamidin übergehend, welches interessante Metallderivate liefert, unter denen die Nickelverbindung analytisches Interesse bietet (Großmann).

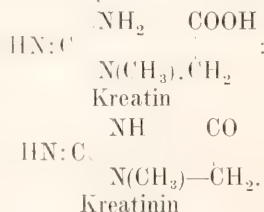
Unter den Guaneiden von Oxysäuren sind die Glykolsäurederivate Glycocyamin und Glycocyamidin zu nennen, deren Bildung derart gedacht werden kann:



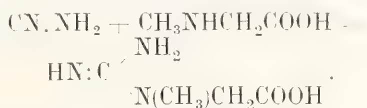
Synthetisch werden diese Produkte durch Addition von Glycocoll an Cyanamid gewonnen:



Das Glycocyamidin ist also das innere Anhydrid des Glycocyamins, das auch als Guanidinessigsäure bezeichnet werden kann. Von ungleich größerer Bedeutung als diese beiden Stoffe sind ihre Methylderivate Kreatin und Kreatinin, von denen das letztere wieder inneres Anhydrid des ersteren ist:

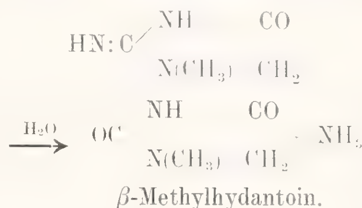


Kreatin, Methylguanidinessigsäure, Methylglycocyamin, ist von Chevreul 1843 in der Fleischbouillon entdeckt und 1847 von Liebig genauer untersucht. Es ist normaler Bestandteil des Muskelsaftes und findet sich in geringer Menge auch im Harn. Seine Gewinnung erfolgt entweder aus Fleischextrakt oder aus frischem Fleisch: das fein zerhackte Fleisch wird mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser bei 50 bis 55° während 15 Minuten extrahiert, dann wird koliert, ausgepreßt und nochmals ausgezogen (bei 60 bis 80°). Die vereinigten Filtrate werden zur Abscheidung von Eiweiß aufgekocht, mit Bleiessig gefällt, filtriert, entbleit und schließlich zum Syrup eingeengt. Das sich abscheidende Rohkreatin läßt sich aus heißem Alkohol reinigen. Die Gewinnung aus Fleischextrakt ist analog. Sie liefert etwa 3% Ausbeute. Synthetisch stellt man Kreatin nach einer 1869 von Volhard angegebenen Methode dar: diese besteht in der Vereinigung des 1847 von Liebig unter den Zersetzungsprodukten des Fleischsaftes entdeckten und 1862 von Volhard synthetisch gewonnenen Sarkosins (Methylglycocolls) mit Cyanamid:



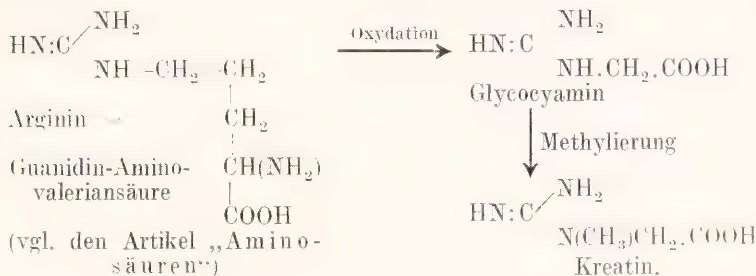
Das Kreatin kristallisiert mit $1H_2O$, das bei 100° ausgetrieben werden kann. In Alkohol ist es kaum löslich, etwas besser in Wasser. Es reagiert neutral, bildet aber mit einem Aequivalent Säure Salze. Der Geschmack ist bitter. Barytwasser zerlegt in Harnstoff und Sarkosin; beim Erhitzen mit Säuren entsteht

Kreatinin, Methylguanidinessigsäureanhydrid oder Methylglycocyamidin. Das Kreatinin ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Harns. Es bildet rhombische Prismen und ist eine starke Base. Mit einigen Salzen liefert es Doppelverbindungen, unter denen die mit Chlorzink besonders schwer löslich ist. Basen führen Kreatinin wieder in Kreatin über. Beim Kochen mit Baryt findet Abspaltung von Ammoniak unter Bildung von β-Methylhydantoin statt:



β-Methylhydantoin.

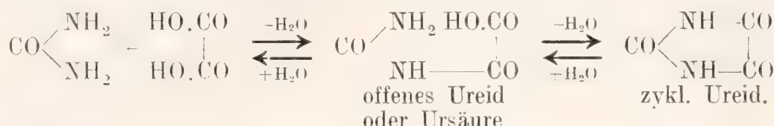
Bezüglich des Vorkommens von Kreatin und Kreatinin im menschlichen Harn sei erwähnt, daß das erstere sich in erheblich geringerer Menge findet als das letztere, obwohl gerade Kreatin als das primäre Produkt angesehen werden muß. Ursache des Anhydrisierungsprozesses sind anscheinend Fermente. Harn-Kreatin und -Kreatinin sind teils exogenen, teils endogenen Ursprungs. Exogen ist die mit der Nahrung (Fleisch) aufgenommene Menge, endogen die durch Gewebszerfall bei Hunger, Fieber, körperlicher Arbeit, Diabetes usw. entstehende Portion. Quelle dieses Kreatins scheint insbesondere das Arginin zu sein, welches als Eiweißspaltprodukt infolge Organautolyse leicht entstehen kann und dem Kreatin konstitutiv sehr nahe steht:



Der Nachweis von Kreatinin im Harn ist leicht zu erbringen. So liefert das Kreatinin mit Natriumnitroprussidlösung bei Alkalizusatz eine Rotfärbung, die bei Essigsäurezugabe wieder verschwindet (Weyl). Ferner kann es an seiner Reduktionswirkung erkannt werden, die z. B. gegenüber alkalischer Pikratlösung sehr deutlich zum Ausdruck kommt, weil das gebildete Pikraminat eine viel intensivere Färbung besitzt als das Pikrat (Jaffé). Durch Vergleich der Farbintensitäten nach bestimmter Vorschrift hergestellter Kaliumbichromatlösung und der durch das Kreatinin reduzierten Pikratflüssigkeit kann der Kreatiningehalt eines Harnes leicht kolorimetrisch ermittelt werden (Folin). Die quantitative Bestimmung kann übrigens auch durch Ueberführung in die Chlorzinkdoppel-

verbindung geschehen (Neubauer-Salkowski). Die normalerweise vorhandene Kreatininmenge beträgt etwa 0,7 g pro 1 l Harn, ist aber von verschiedenen Faktoren abhängig. Auffällige Vermehrung oder Verminderung gestatten wertvolle Diagnosen. Will man Kreatinin aus Harn gewinnen, so benutzt man zweckmäßig ein von Folin ausgearbeitetes Verfahren, das auf der Abscheidung durch Pikrinsäure basiert. Harnkreatinin und Fleischkreatinin sind identisch.

8. Ureide. Die Wasserstoffatome in den NH_2-Gruppen des Harnstoffs können ebenso wie in denen des Guanidins durch Reste von Säuren ersetzt werden. Die dabei entstehenden, meist amidartigen Verbindungen heißen Ureide. Solche können offen sein wie Acetylharnstoff: $H_2N.CO.NH.COCH_3$. Es können aber durch die Natur des Säurerestes auch Bedingungen für einen Ringschluß gegeben sein, was dann zu „zyklischen" Ureiden führt, z. B.



Besonders diese letzteren beanspruchen großes Interesse. Sie haben Säurecharakter und ähneln in mancher Hinsicht den Imiden von Dikarbonsäuren. Wie diese sind sie auch leicht aufspaltbar; dabei resultiert zunächst durch Ringsprengung die zugehörige offene Verbindung (Ursäure), die dann weiteren Zerfall in den Komponenten erleidet.

Die Bildungsmöglichkeiten für hierher gehörige Stoffe sind sehr zahlreich. Berücksichtigt sind nur die wesentlichsten. Für die Besprechung ist folgende Reihenfolge gewählt: Ureide der *α*) Fettsäuren, *β*) Kohlensäuren, *γ*) Oxysäuren, *δ*) Aldo- und Ketomonocarbonsäuren und *ε*) Dicarbonsäuren.

α) Ureide der Fettsäuren entstehen durch Umsetzung von Säure-Anhydriden oder Säure-Chloriden mit Harnstoff, z. B.



$$CH_3COCl + H_2N.CO.NH_2 = CH_3CONHCOCH_3 + HCl.$$

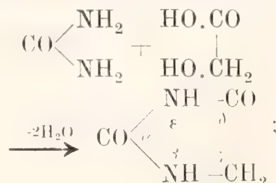
Sie liefern Metallderivate und werden durch Alkali leicht gespalten. Zu ihnen gehören bekannte Arzneimittel: Formylharnstoff, Fp. 169°; Acetylharnstoff, Fp. 218°; Bromural (Hypnoticum) = Bromisovalerianylharnstoff, $(CH_3)_2CH.CHBr.CONHCONH_2$; Adalin (Hypnoticum) = Bromdiäthylacetylharnstoff, $(C_2H_5)_2CBrCONHCONH_2$; Jodival (KJ-Ersatzmittel) = Jodisovalerianylharnstoff, $(CH_3)_2CHCHJCONHCONH_2$.

β) Als Ureid der Kohlensäure ist die Allophansäure, $H_2NCONHCOOH$, zu betrachten, deren Ester bei der Umsetzung von Chlorkohlensäureester mit Harnstoff resultiert. Die freie Säure ist wie das entsprechende Guaneid (s. dieses) nicht beständig; aus dem bei 191° siedenden Aethylester, dem Analogon des Guanolins, wird durch Ammoniak bei 100° das Allophansäureamid oder Biuret, $H_2NCONHCONH_2 + H_2O$, gebildet, welches wasserfrei bei 190° schmilzt. Seine Entstehung aus Harnstoff war schon früher erwähnt. Mit einigen Tropfen sehr verdünnter Kupfersulfatlösung und mit überschüssigem Natron geben Biuretlösungen eine purpurrote bis rotviolette Färbung (Rose, 1833). Diese Farbreaktion ist nicht nur dem Biuret eigen, sondern allen Stoffen, welche zwei $—CONH_2$, $—CSNH_2$, $—C(:NH).NH_2$ in offener, nicht zyklischer Bindung und entweder direkt aneinander oder durch höchstens ein C- oder N-Atom verbunden enthalten. Solche Bedingungen finden sich bei den Eiweißkörpern, zu deren Charakterisierung deshalb die „Biuretprobe" wertvolle Dienste leistet.

Die *ψ*-Harnstoffäther, $RO.C(:NH)NH_2$, geben mit Chlorkohlensäureester O-Alkylallophansäureester, $RO.C(NH_2):NCOOC_2H_5$, mit Isocyansäure O-Alkylbiuret, $RO.C(NH_2):N.CONH_2$. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten diese Stoffe Chloralkyl ab und liefern Allophansäure bezw. Biuret.

Thioharnstoff reagiert mit Chlorkohlensäureester unter Bildung von Thio-*ψ*-Allophansäureester, $NH_2C(:NH)S.COOC_2H_5$, und Thioallophansäureester, $NH_2CS.NHCOOC_2H_5$; er reagiert also zum Teil in der normalen, zum Teil in der Pseudoform.

γ) Unter den Ureiden der Oxysäuren interessiert vor allem das Hydantoin, das als Glycolylharnstoff aufzufassen ist. Seine Bildung aus Harnstoff und Glycolsäure kann derart versinnbildlicht werden:

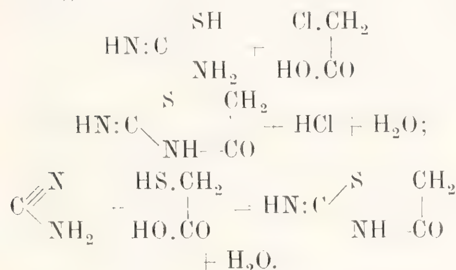


es ist also ein zyklisches Ureid. Synthetisch wird es aus Bromacetylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei höherer Temperatur erhalten. Der Fp. beträgt 216°. Andere Bildungsweisen sind die aus Allantoin und aus Alloxan, zwei der Harnsäure nahestehenden Produkten, die unter 8*δ* und *ε* abge-

handelt sind. Barytwasser spaltet Hydantoin zur zugehörigen Ursäure auf, die als Glycolursäure oder Hydantoinsäure, $H_2NCONHCH_2COOH$, bezeichnet wird. Der bei 135° schmelzende Aethylester kann durch Umsetzen von Glycocollesterchlorhydrat mit Kaliumcyanat leicht erhalten werden. Beim Eindampfen mit Salzsäure liefert er Hydantoin.

Glycolursäure und Hydantoin stehen zum Glycocyamin und Glycocyamidin (s. 7) in naher Beziehung, indem letztere als Iminoderivate der beiden ersteren aufzufassen sind. Unter den Methylhydantoinen ist die β-Verbindung (s. die obige Formel) wegen ihrer Beziehung zum Kreatinin von Interesse.

Die Versuche zur Darstellung eines Thiohydantoins führten nur zur Gewinnung von Pseudothiohydantoin. Denn es entstanden gleiche Produkte aus Sulfocarbamid und Chloressigsäure einerseits, Thioglycolsäure und Cyanamid andererseits. Die Umsetzungen sind derart zu formulieren:



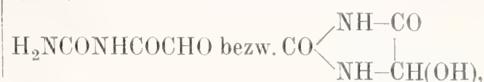
Das ψ-Thiohydantoin hat Fp. 200° und bildet Nadeln. Säuren spalten Ammoniak ab; dabei resultiert die sogenannte Senfölessigsäure, $CO\langle{}^{S-CH_2}_{NH}\rangle CO$.

δ) Ureide der Aldo- und Ketocarbonsäuren. Zu erwähnen sind hier Ureide der Glyoxalsäure, $CHO.COOH$, zu denen das wichtige Allantoin zählt. Ferner die Ureide einiger β-Aldocarbonsäuren (Formylessigsäure, $CH_2(CHO)COOH$, und α-Formylpropionsäure, $CH_3CH(CHO)COOH$,) sowie der Acetessigsäure, CH_3COCH_2COOH. Die Ureide dieser letzteren Säuren bezeichnet man als Uracile. Diese Substanzen sind durch den Besitz des Pyrimidinkernes,

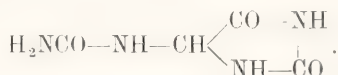


ausgezeichnet, der sich auch in den Purinen (s. diese) findet. Neben Purinen sind Uracile auch als Bausteine der Nucleine nachgewiesen. Die Nucleine ihrerseits sind Bestandteile des Zellkernes und liefern bei geeigneter Zerlegung Eiweiß, Zucker und sogenannte Nucleinsäuren, welche sich u. a. aus Fischsperma, Hefe, Pflanzenzellkernen, Thymusdrüse usw. isolieren lassen. Bei der Hydrolyse geben die Nucleinsäuren neben Phosphorsäure und Kohlehydrat Uracile sowie Purine.

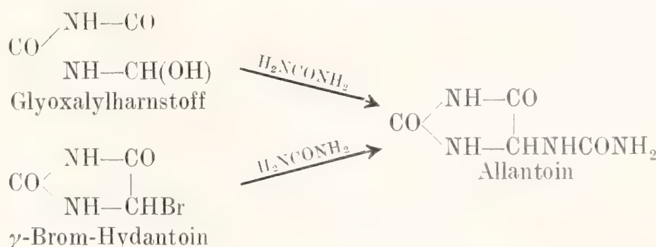
Als Ureide der Glyoxalsäure sind anzusehen: Glyoxalylharnstoff oder Allantursäure.



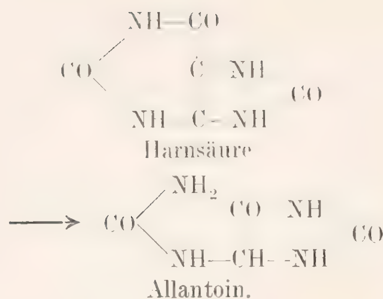
Allantosäure $(NH_2CONH)_2CHCOOH$ und Allantoin.



Von diesen Stoffen ist das Allantoin am wichtigten. Es hat Fp. 231° und findet sich im Harn der Säugetiere, während es im Menschenharn nur in untergeordneter Menge auftritt (vgl. den Artikel „Purinstoffwechsel" S. 856). Es findet sich ferner im Rübensaft. An Darstellungsmethoden seien die aus Glyoxalsäure oder aus Mesoxalsäure, $HOOC.CO.COOH$, mit Harnstoff bei 100°, sowie die aus Hydantoin mit Brom und Harnstoff erwähnt. In den ersteren Fällen ist Glyoxalylharnstoff als Zwischenprodukt anzunehmen, der wie das im dritten Fall intermediär entstehende γ-Bromhydantoin mit Harnstoff weiter reagiert:



Die im Säugetierorganismus erfolgende Oxydation von Harnsäure zu Allantoin kann auch durch verschiedene Oxydationsmittel (PbO_2, $K_3Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ usw.) bewirkt werden:

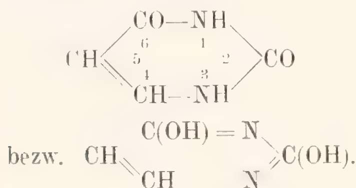


Allantoin.

Durch Hydrolyse liefert Allantoin die Allantosäure, bei der Reduktion mit HJ Hydantoin. Oxydation mit Salpetersäure führt in Allantursäure über.

Mit Merkuriacetat gibt Allantoin in neutraler Lösung (bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumacetat) eine Fällung, welche sich zu seiner quantitativen Abscheidung eignet. Handelt es sich, wie meist, um die Bestimmung des Allantoins im Harn (bei Stoffwechselversuchen), dann müssen vor der Fällung des Allantoins selbst alle durch Phosphorwolframsäure, Bleiessig und Silberacetat fällbaren Stoffe beseitigt werden (Wiechowski).

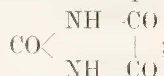
Uracile. Von diesen seien genannt: Uracil, Ureid der Formylessigsäure, 2,6-Dioxypyrimidin, Fp. 335° unter Zersetzung. Die Konstitution entspricht den Formeln



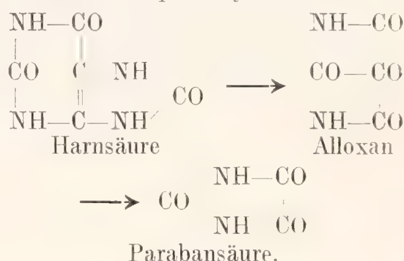
Außer durch Hydrolyse der Nucleinsäuren ist die Substanz auch synthetisch auf verschiedene Weise zugänglich. Ein 2-Oxy-6-Aminopyrimidin ist das Cytosin, Fp. 320 bis 325°; ein 5-Methyluracil bezw. 2,6-Dioxy-5-Methylpyrimidin das Thymin, Fp. 318 bis 321°, das auch als Ureid der α-Formylpropionsäure angesehen werden kann. Beide Substanzen sind als Bestandteile von Nucleinsäuren nachgewiesen worden.

Als wichtiges Ausgangsprodukt für die Synthese der Harnsäure sei schließlich das Acetessigsäureureid oder das 4-Methyluracil erwähnt, eine bei 320° schmelzende Substanz. Ueber die Umwandlungen dieses Stoffes vgl. bei Harnsäure.

ε) Ureide von Dikarbonsäuren. Von Bedeutung sind die Ureide der Oxalsäure, Malonsäure und Mesoxalsäure. 1. Oxalylharnstoff, Parabansäure, Fp. 243°,

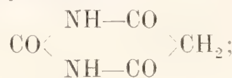


diese Substanz entsteht aus Harnsäure oder Alloxan (s. dieses) durch verdünnte Salpetersäure sowie aus Oxalsäure und Harnstoff mittels Phosphoroxychlorids:

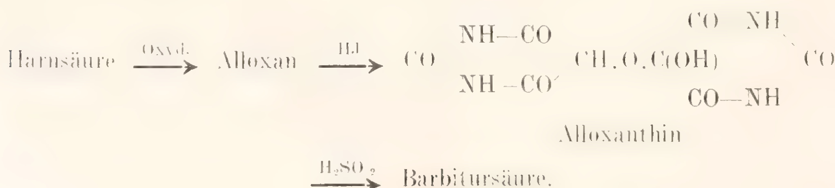


Wie schon der Name andeutet, ist die Substanz eine Säure. Die Salze sind aber nicht beständig, sondern erfahren leicht Umwandlung in Salze der Oxalursäure, $H_2NCONHCOCOOH$. Diese Substanz ist ein kristallinisches Pulver, das beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Oxalsäure und Harnstoff gespalten wird. Phosphoroxychlorid hingegen führt die Oxalursäure wieder in Parabansäure über.

2. Malonylharnstoff, Barbitursäure,



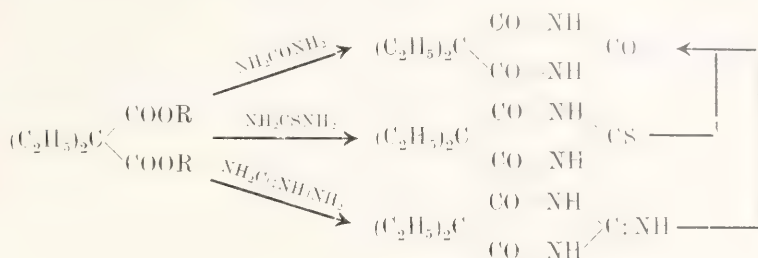
auch diese Substanz kann aus Harnsäure erhalten werden, worüber das folgende Reaktionsschema orientiert:



Synthetisch kann die Verbindung durch Kondensation von Malonsäure und Harnstoff bei 100° mittels Phosphoroxychlorids gewonnen werden; außerdem durch Kochen von Natrium-Malonester mit Harnstoff in alkoholischer Lösung.

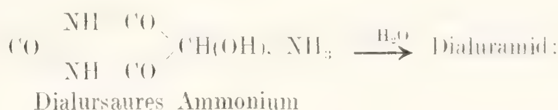
Im Malonylharnstoff ist die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe des Malon-

esters erhalten geblieben. Von besonderem Interesse sind die C-alkylierten Barbitursäuren, da sich unter ihnen ausgezeichnete Schlafmittel befinden, so das Veronal = C-Diäthylbarbitursäure und das Proponal = C-Dipropylbarbitursäure. Die Darstellung solcher Substanzen erfolgt auf verschiedenen Wegen. Weil die direkte Alkylierung merkwürdigerweise nur das C-Dimethylderivat zu gewinnen erlaubt, setzt man Mono- und Dialkylmalonylchloride oder Mono- und Dialkylmalonester mit Harnstoff um, wobei oft Natrium-Alkoholat als Kondensationsmittel dienen kann. An Stelle von Harnstoff können auch Thioharnstoff und Guanidin benutzt werden. Alsdann ist das erhaltene Produkt noch zu entschwefeln bezw. von seiner Iminogruppe zu befreien z. B.

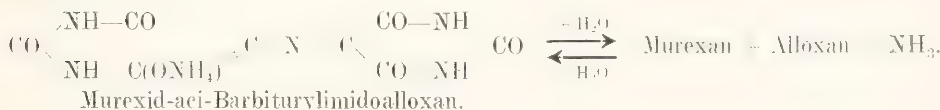


Veronal, Fp. 212°, hat bitteren Geschmack. Weiße Kristalle. Es wirkt in Dosen von 0,5 bis 1,0 g. Die Hauptmenge (75%) wird im Harn wiedergefunden. Unvorsichtiger Gebrauch ist oft Veranlassung zu schweren Vergiftungen. Proponal, Fp. 145°, ähnelt dem Veronal. Wird in Dosen von 0,15 bis 0,5 g verwandt.

Behandelt man Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure, so resultiert Nitrobarbitursäure. Einwirkung von salpetriger Säure indes führt zur Oximinobarbitursäure oder Violursäure, die ihren Namen von der Farbigkeit ihrer Salze hat. Bei der Reduktion geben beide Säuren Aminobarbitursäure, auch Uramil, Dialuramid oder Murexan genannt. Diese Substanz steht, worauf auch schon ihre verschiedenen Bezeichnungen hinweisen, zu anderen Ureiden in naher Beziehung, so zur Dialursäure, einem Reduktionsprodukt des Alloxans, und zum Murexid. Ueber diese Verhältnisse orientieren folgende Formelschemata:

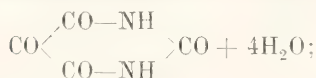


Dialursaures Ammonium



Murexid-aci-Barbiturylimidoalloxan.

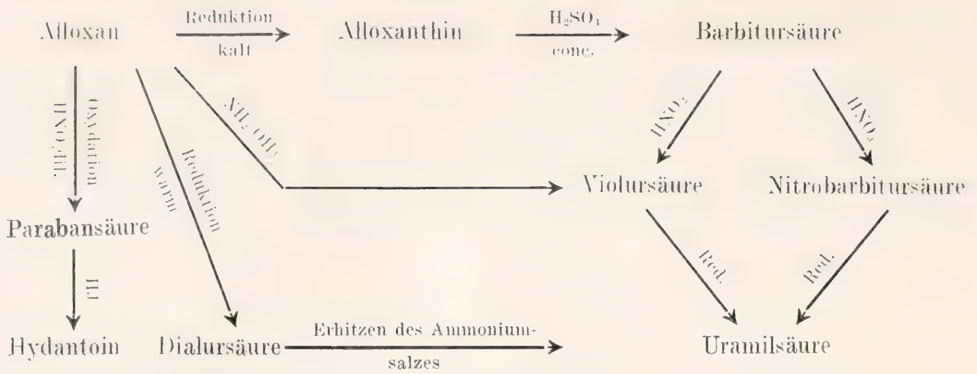
3. Mesoxalylharnstoff, Alloxan,



entsteht aus Harnsäure durch vorsichtige Oxydation. Starke Säure. Gibt mit Eisenoxydulsalzen indigoblaue Färbung. Mit Ammoniumcyanid erfolgt Zerfall in CO_2, Dialursäure und Oxalursäureamid. Dieses letztere scheidet sich als ein weißer Niederschlag ab. Dies Verhalten ist für Alloxan charakteristisch.

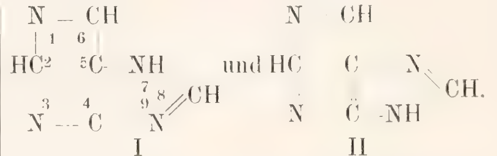
Das Alloxan ist eine sehr umwandlungsfähige Substanz, deren zum Teil im vorstehenden schon angedeutete Metamorphosen im folgenden Schema nochmals übersichtlich zusammengestellt sind; außer dem dort angedeuteten Verhalten ist noch seine Fähigkeit zur Addition von Bisulfit, zur Reaktion mit Ketonreagenzien, zur Umsetzung mit Malonester, mit aromatischen Aminen usw. zu erwähnen (s. das Schema auf S. 852).

Bezüglich des durch gemäßigte Reduktion von Alloxan entstehenden Alloxanthins sei bemerkt, daß es Bestandteil des Convicins, eines in den Saubohnen und in den Wicken enthaltenen Glukosids ist. Beim Erwärmen mit Ammonium-carbonat oder -acetat geht Alloxanthin in das Ammoniumsalz der Purpursäure, das sogenannte Murexid, über (Formel s. o.). Diese Substanz entsteht auch aus Harnsäure bei gemäßigter Oxydation und Uebergießen des aus Allo-

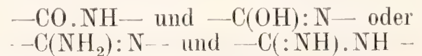


xanthin bestehenden Eindampfrückstandes mit Ammoniak (Murexidprobe zum Nachweis von Harnsäure). Ein Tetramethylalloxanthin ist die Amalinsäure, welche beim Eindampfen von Coffein u. a. mit Salpetersäure oder Chlorwasser gebildet wird und mit Ammoniak gleichfalls ein rotes Ammonsalz liefert (Nachweis von Coffein, Theobromin, Theophyllin; s. diese).

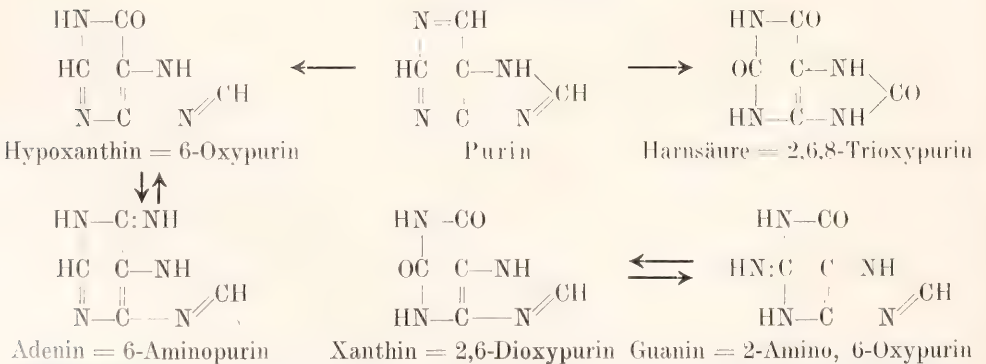
9. **Puringruppe.** Unter den Diureiden, von denen bereits vorstehend Allantosäure, Allantoin, Alloxanthin, Murexid und Amalinsäure Erwähnung gefunden haben, gibt es eine besondere Klasse, die nach ihrem wichtigsten Vertreter, der Harnsäure, als Harnsäuregruppe bezeichnet wurden. Der Harnsäure liegt nun eine Substanz zugrunde, die als Verknüpfung eines Pyrimidinrings mit einem Glyoxalin-(Imidazol-)ring anzusehen ist. Für die Wasserstoffverbindung der in Betracht kommenden Atomkombination, das sogenannte Purin (von purum und uricum), sind folgende Formeln aufzustellen:



Von diesem Purin können sämtliche Glieder der Harnsäuregruppe abgeleitet werden, was eine rationellere Bezeichnung gestattet als bei Beziehung auf die Harnsäure selbst möglich wäre. Deshalb nennt man die Glieder der Harnsäuregruppe neuerdings Purine (E. Fischer). Der Formulierung ist das Purinsymbol I zugrunde gelegt. Die übliche Bezifferung der beim Aufbau des Ringsystems beteiligten Atome ist aus der gleichen Formel ersichtlich. Bemerkt sei, daß bei der rationellen Benennung Atomkombinationen wie


—CO.NH— und —C(OH):N— oder
—C(NH_2):N— und —C(:NH).NH—

als gleichwertig angenommen sind. Die genetischen Beziehungen der einzelnen Purine untereinander ergeben sich aus folgender Uebersicht:



Monomethylxanthine:
1. Heteroxanthin = 7-Methylxanthin

Dimethylxanthine:
1. Theophyllin = 1,3-Dimethylxanthin
2. Theobromin = 3,7-Dimethylxanthin
3. Paraxanthin = 1,7-Dimethylxanthin

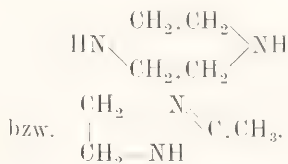
Trimethylxanthine:
1. Coffein = 1,3,7-Trimethylxanthin.

Harnsäure. Sie wurde 1776 von Scheele in Harnsteinen aufgefunden. Sie ist Bestandteil der Muskelflüssigkeit, des Blutes und des Harnes der Fleischfresser. Im letzteren wurde sie ebenfalls von Scheele entdeckt. Die Exkremente der Vögel (Guano) sind sehr reich an Harnsäure (Foucroy, Vauquelin). Ebenso bestehen die Abscheidungen der Schlangen (Prout), Krokodile, Eidechsen, Schildkröten und Insekten größtenteils aus Harnsäure. Die Blasensteine sind häufig aus Harnsäure gebildet, desgleichen Nierensteine und Harnsedimente. Ablagerungen von Harnsäure finden sich ferner bei Gicht in den Gelenken (Gichtknoten, Pearson).

Die Konstitution der Harnsäure ist vornehmlich durch Arbeiten von Liebig und Wöhler (1826), v. Baeyer (1863 bis 1864) und Strecker erkundet. 1875 stellte Medicus die noch heute übliche Formel der Harnsäure auf, die dann 1882 durch E. Fischer gestützt wurde. Die ersten Synthesen der Harnsäure sind von Horbaczewski (1882 bis 1887) ausgeführt. Durchsichtigere Methoden sind von Behrend und Roosen (1888), E. Fischer und Ach (1895) und W. Traube (1900) aufgefunden.

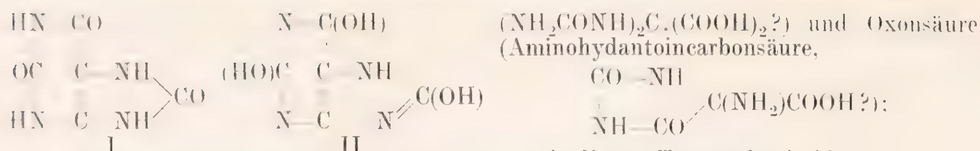
Die Gewinnung der Harnsäure erfolgt am besten aus Schlangenexkrementen oder aus Guano. Benutzt man erstere, so pulvert man sie und kocht mit der gleichen Menge Aetzkali unter Zusatz von Wasser (15 bis 20 Teile) bis die Ammoniakentwicklung aufhört. Dann wird filtriert und die Harnsäure durch Salzsäure abgeschieden. Die Gewinnung aus Guano erfolgt durch Auskochen desselben mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand — Harnsäure — nochmals in der gleichen Weise behandelt. Um die so erhaltene rohe, dunkel gefärbte Säure zu reinigen, wird in verdünnter heißer Natronlauge gelöst und dann fraktioniert durch Salzsäure gefällt. Die ersten Anteile enthalten die Verunreinigungen und werden für sich gesammelt.

Die Harnsäure bildet ein weißes, sandiges Pulver, das geruch- und geschmacklos ist. Die Kristalle haben verschiedene, zum Teil charakteristische Formen, unter denen wetzsteinartige Gebilde besonders auffallen. Die Löslichkeit der Säure wird verschieden angegeben. So zu 1:39480 bei 18° (His und Th. Paul) und 1:10000 (Behrend und Roosen). Wahrscheinlich spielen hier strukturelle Unterschiede (tautomere Formen [s. unten]), eventuell auch Hydratisierung eine Rolle, denn Harnsäure vermag sich mit 2 Mol. H_2O zu vereinigen. In heißem Wasser löst sich die Säure etwa 1:1800 (100°). Die Lösungen bleiben lange übersättigt, wobei Salze wie Natriumphosphat, auch Borate, Acetate und Laktate der Alkalien günstig wirken. Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Sie vermag deshalb zwei Reihen von Salzen zu bilden, von denen die sogenannten sauren Urate schwerer löslich sind als die neutralen. Von den sauren Uraten interessieren das Kalium- und Natriumsalz, weil sie oft Bestandteile von Harnsedimenten und Harnsteinen sind. Ersteres löst sich in kaltem Wasser 1:800, letzteres 1:1100. Das saure Ammoniumsalz ist Hauptbestandteil der Exkremente von Vögeln und Schlangen und findet sich ebenfalls als Harnsediment. Die Löslichkeit ist 1:1600. Durch größere Löslichkeit ist das neutrale Lithiumsalz ausgezeichnet (1:368 bei 19°, Lipowitz), weshalb man Lithium enthaltende Wässer gegen gichtische Erkrankungen benutzt. Noch löslicher sind das Piperazinsalz (1:50 bei 17°, Finkelberg) und das Lysidinsalz (1:6, Ladenburg). Piperazin und Lysidin (Methylglyoxalidin) sind Stoffe der Formeln



Obwohl Harnsäure aus der Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure unverändert wieder erhalten werden kann, ist sie doch leicht veränderlich. Erhitzt man z. B. die schwefelsaure Lösung, so bilden sich CO, CO_2, Glycocoll und verschiedene kompliziertere Stoffe. Beim trockenen Erhitzen gibt die Harnsäure Ammoniak, CO_2, Harnstoff und Cyanursäure. Oxydationsmittel greifen leicht an und führen in verschiedene Produkte über (s. unten). Ebenso leicht wirken Phosphorchloride ein, wobei reaktionsfähige Chlorderivate gebildet werden. Zur Erkennung der Harnsäure dient unter anderem die schon erwähnte Murexidreaktion. Man stellt diese so an, daß man die auf Harnsäure zu untersuchende Probe mit etwas verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad eindunstet. Dabei hinterbleibt ein rötlicher Rückstand, der mit Ammoniak purpurrot wird.

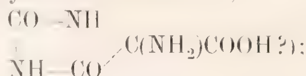
Die Konstitution der Harnsäure steht nicht genau fest, da die übliche Tricarbonylformel I Ausbildung von Nebenformen voraussehen läßt; diese durch Wasserstoffwanderung bedingte Veränderlichkeit des Komplexes, für welche Symbol II einen Grenzzustand angibt, scheint tatsächlich vorhanden zu sein, denn statt der nach I zu erwartenden 4 Monomethylharnsäuren sind deren 6 bekannt, was sich nur durch Annahme von Nebenformen erklären läßt.



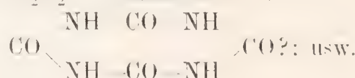
Solche Methylharnsäuren entstehen unter anderem durch Behandlung von harnsaurem Blei oder Calcium mit Jodmethyl. Mehr als 4 Methylgruppen sind auf einmal nicht einzuführen. Diese sitzen anscheinend sämtlich am Stickstoff.

Nach Formel I wäre die Harnsäure als bizyklisches Diureid der hypothetischen Trioxyacrylsäure, $C(OH)_2 = C(OH).COOH$, anzusprechen.

Oxydation der Harnsäure. Es entstehen 1. mit HNO_3: Alloxan und Parabansäure; 2. mit kalter HNO_3 oder mit $KClO_3$ und HCl: Alloxan und Harnstoff; 3. mit $KMnO_4$ oder J und KOH: Allantoin; 4. mit $KMnO_4$ und KOH oder Luft und KOH: Allantoin, Uroxansäure (Diureidomalonsäure $(NH_2CONH)_2C.(COOH)_2$?) und Oxonsäure (Aminohydantoincarbonsäure,

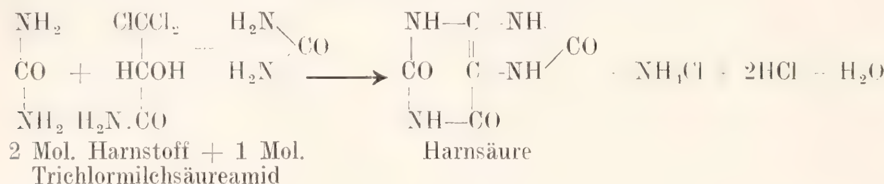


5. mit H_2O_2: Tetracarbonimid,

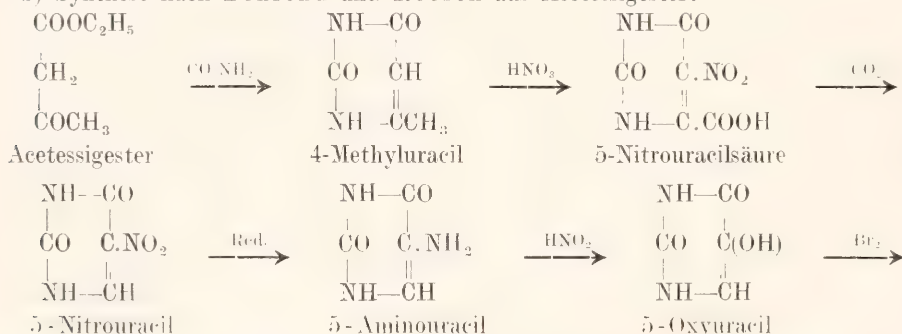


Synthesen der Harnsäure. Diese bilden ein Gegenstück zu anderen Bemühungen zur Darstellung wichtiger Naturprodukte, z. B. des Indigo, der Alkaloide, des Kampfers usw. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es seien nur die Schemata der verschiedenen Bildungsprozesse wiedergegeben:

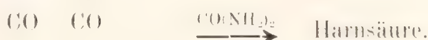
a) Nach Horbaczewski: durch Zusammenschmelzen von Harnstoff und Glycocoll, Trichlormilchsäure oder Trichlormilchsäureamid. Mit letzterem ist der Prozeß derart zu formulieren:

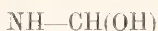


b) Synthese nach Behrend und Roosen aus Acetessigester:

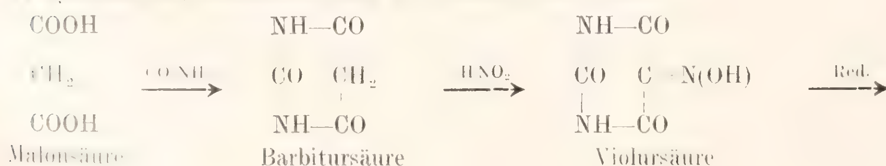


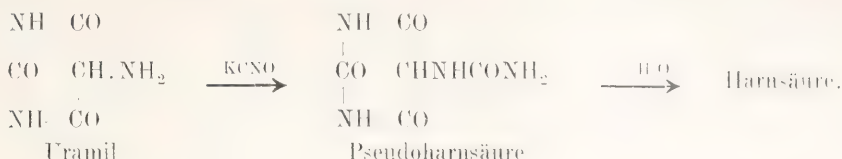






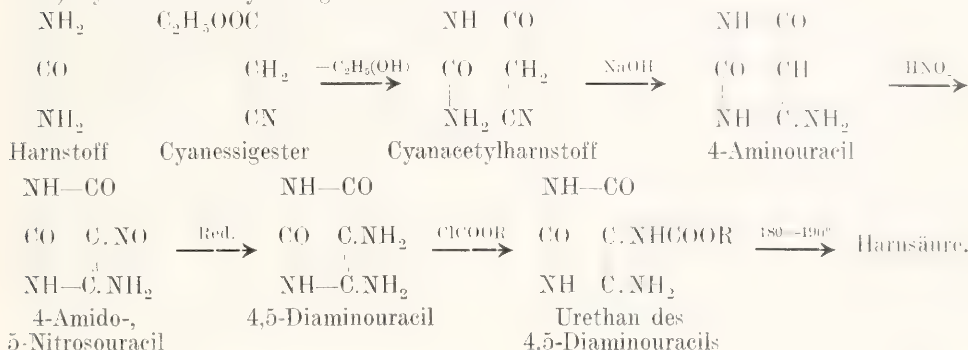
c) Synthese aus Malonsäure nach E. Fischer und L. Ach:





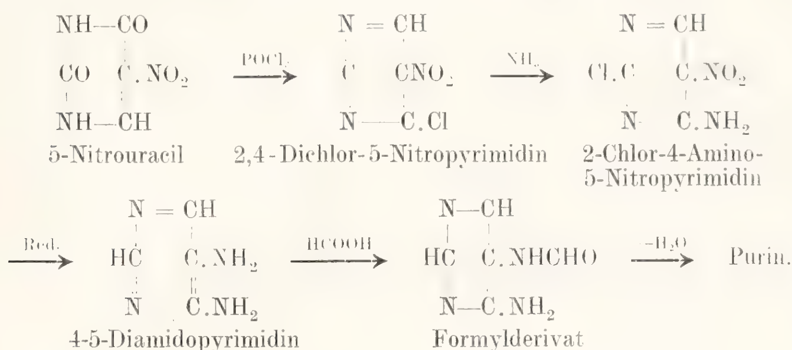
Die hierbei als Zwischenprodukt auftretende Violursäure kann auch aus Alloxan durch Einwirkung von Hydroxylamin erhalten werden. Auf diese Weise ist zwischen Harnsäure und ihrem Spaltstück Alloxan eine synthetische Beziehung geschaffen. Unter Anwendung methylierter Alloxane (aus Methylharnstoff und Mesoxalsäure erhältlich) führt die Fischer-Achsche Synthese zu methylierten Harnsäuren.

d) Synthese aus Cyanessigester nach W. Traube:

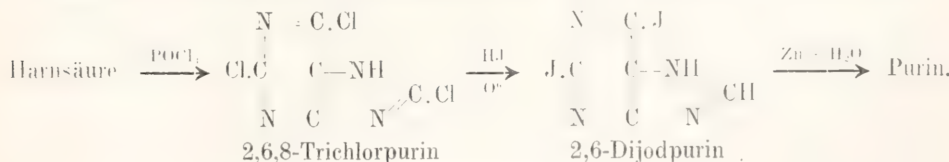


Von Modifikationen des Traubeschen Verfahrens wird später öfters zu reden sein.

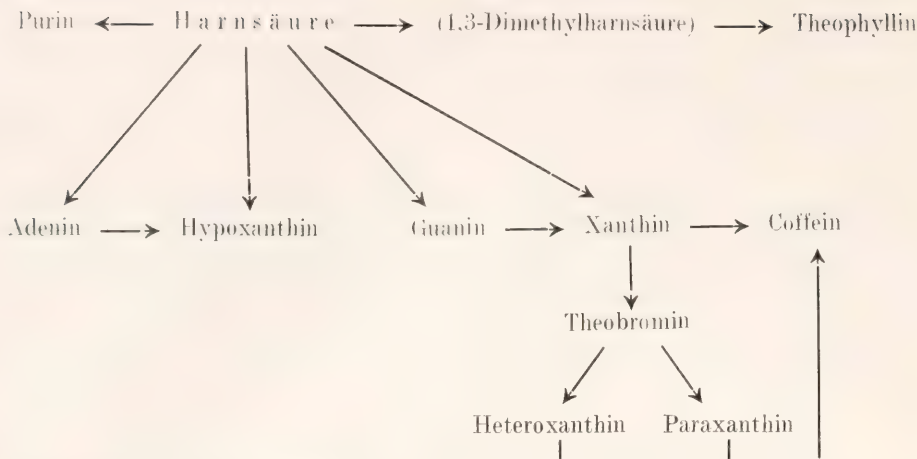
Purin ist eine weiße, bei 216° schmelzende Substanz, die sowohl saure als auch basische Eigenschaften aufweist. Ihre Synthese kann aus 5-Nitrouracil erfolgen:



Auch aus Harnsäure ist Purin darstellbar nach Methoden, die allgemeine Bedeutung für die Gewinnung von Purinderivaten besitzen. Das Schema des Prozesses ist dieses:



An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich die Harnsäure außer in Purin auch in alle im früheren Schema angeführten Xanthine umwandeln läßt. Details werden später mitgeteilt:



Wahre Grundsubstanz aller Purine ist demnach in praxi die Harnsäure, wenn sie auch bezüglich der Nomenklatur dem Purin diese Stellung abgetreten hat.

Purinstoffwechsel, Entstehung und Schicksale der Harnsäure im Organismus. Die im Säugetierorganismus gebildete Harnsäure entstammt den freien und den in Nucleinsäuren gebundenen Purinbasen, welche einerseits mit der Nahrung zugeführt werden (exogener Anteil), andererseits aber durch Zellkernzerfall oder durch andere Vorgänge innerhalb des lebenden Organismus aus dem Baumaterial desselben in Freiheit gesetzt werden (endogener Anteil).

Im Nucleinsäuremolekül sind unter anderem auch Adenin und Guanin enthalten. Diese gehen unter dem Einfluß von Fermenten, sogenannten „Desamidasen", in Hypoxanthin bezw. in Xanthin über. Diese beiden wiederum werden durch oxydierende Fermente — „Oxydasen" — in Harnsäure umgewandelt (oxydative Harnsäurebildung).

Der chemischen Umformung der Purinbasen muß ihre Abspaltung aus dem Nucleinsäuremolekül vorangehen. Dies erfolgt für die „exogenen" Purine dadurch, daß die mit der Nahrung zugeführten Nucleinsäuren im Darm unter dem Einfluß von Fermenten und Bakterien zerlegt werden. Der Spaltprozeß ist sehr variabel und sehr kompliziert. Natürlich ist die Menge derart in Freiheit gesetzter Purine von der Art der Nahrung in hohem Grade abhängig.

Die Bildung „endogener" Purine ist als einfache Folge der Zellabnutzung anzusehen. Damit steht die individuelle Konstanz des „endogenen" Purinanteils im Einklang. Ferner der Umstand, daß vermehrter Stoffwechsel (z. B. beim wachsenden Organismus) oder aber vermehrter Zellzerfall (bei Fieber, Phosphorvergiftung, Leukämie, Ikterus, Leberverödung, Röntgenbestrahlung usw.) die Menge der „endogenen" Purine steigern.

Für eine synthetische Harnsäurebildung liegen beim Säugetier und beim Menschen bislang keine Beweise vor. Wohl aber tritt eine solche bei den Vögeln, bei Reptilien und bei vielen Wirbellosen auf. Der „oxydativ" gebildete Harnsäureanteil sinkt dann ganz erheblich. Für die Vogelleber ist nachgewiesen, daß sie aus Ammonsalzen und Aminosäuren sowie Harnstoff Harnsäure zu produzieren vermag. Es wird also Eiweiß anscheinend erst zum Harnstoff abgebaut; und dieser nicht, wie bei den Säugern, als solcher abgeschieden, sondern — sekundär — durch Verknüpfung zweier Moleküle mit einem 3-C-Komplex zu Harnsäure umgewandelt. Die Natur dieses 3-C-Komplexes ist unklar. Milchsäure dürfte es nicht sein.

Es unterliegt indes keinem Zweifel, daß auch der Säuger Purine zu synthetisieren vermag, aber nicht, um den im Stoffwechselprozeß disponibel werdenden Stickstoff in dieser Form abzuscheiden, sondern um die gebildeten Purine zum Aufbau neuer Nucleinsäuremoleküle zu benutzen. Die Art dieser Purinbildung ist völlig ungeklärt.

Die im menschlichen Organismus gebildete Harnsäure wird als solche mit dem Harn abgeschieden. Nur in Krankheitsfällen (Gicht) verbleibt die Harnsäure im Blut und lagert sich dann in den Gelenkknorpeln ab (Gichtknoten). Eine Zerstörung (Urikolyse) der gebildeten Harnsäure scheint — mindestens in nennenswertem Maße — nicht stattzufinden. Der Säugetierorganismus hingegen oxydiert von ihm gebildete Harnsäure fast völlig zu Allantoin, das dann mit dem Harn abgeschieden wird. Während also beim Menschen die Harnsäureabscheidung die Hauptsache ist, die Allantoinproduktion aber ganz untergeordnet bleibt, liegen beim Säugetier die

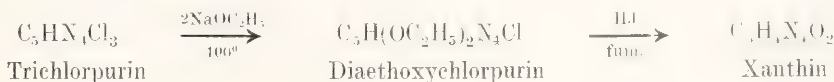
Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei vergleichenden Stoffwechselversuchen ist das wohl zu berücksichtigen. Eingehende Versuche haben zudem dargetan, daß der menschliche Organismus weder imstande ist, Harnsäure zu Allantoin zu oxydieren, noch eingeführtes Allantoin zu verändern. Bei Tieren (Hund, Kaninchen) erscheint eingeführte Harnsäure hingegen fast völlig als Allantoin wieder. Damit stimmt endlich überein, daß wohl überlebende Säugetierorgane, nicht aber menschliche Organe Harnsäure zu Allantoin oxydieren.

Es erhellt, daß die Menge der vom Menschen mit dem Harn abgeschiedenen Harnsäure erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann. Bei gemischter Kost beträgt sie normalerweise etwa 0,6 bis 0,9 g in 24 Stunden. Dabei ist das Verhältnis Harnsäure: Harnstoff wie 1:50 bis 70. Zugeführtes Eiweiß an sich vermehrt die Harnsäuremenge nicht; nur wenn es sich um Nucleoproteide und Nucleine handelt, wird dies von Einfluß sein müssen. Pflanzeneiweiß wirkt deshalb weniger als Fleischkost. Letztere kann die tägliche Harnsäureproduktion auf mehr als 2 g in 24 Stunden steigern. Eine Vermehrung wird auch durch Zufuhr freier Purine herbeigeführt, also beim Genuß von Kaffe, Tee, Kakao usw. Natürlich tritt gesteigerte Harnsäurebildung auch bei vermehrten endogenen Purinen ein, also z. B. bei den vorhin angedeuteten Krankheitserscheinungen. Andererseits wird bei gichtischer Veranlagung die Harnsäuremenge im Harn selbst bei vermehrter Purinzufuhr oder bei Vorhandensein an sich Harnsäurebildung begünstigender — pathologischer — Momente relativ gering bleiben. Die Bestimmung der Harnsäure im Harn kann also unter Umständen wertvolle Aufschlüsse über den Zustand des betreffenden Organismus liefern. Die hierfür üblichen Methoden basieren auf Abscheidung der Harnsäure als Silbermagnesiumurat oder als Ammoniumurat, die weitere Behandlung geht dann auf Isolierung der Harnsäure und ihre gravimetrische oder titrimetrische Bestimmung aus. Man kann auch das gereinigte Ammoniumurat; direkt mit Permanganat titrieren oder seinen N-Gehalt (bezw. den der aus ihm freigemachten Harnsäure) nach Kjeldahl bestimmen. Die besten Harnsäurebestimmungsmethoden stammen von Salkowski-Ludwig, Folin-Shaffer, Hopkins und Wörner.

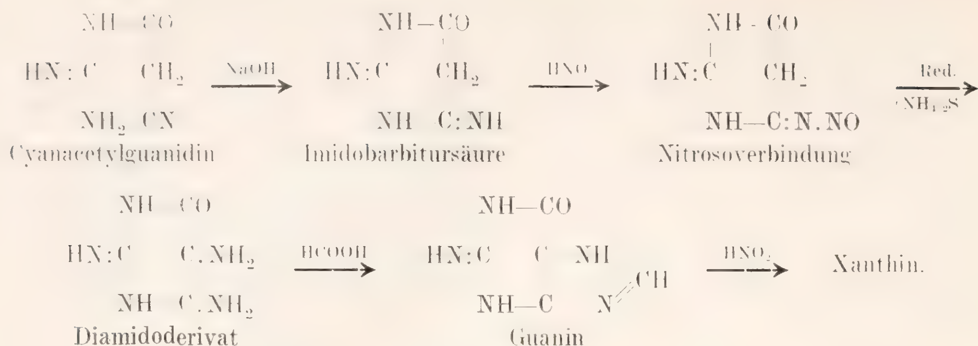
Xanthine: Von den im folgenden zu besprechenden Xanthinen nehmen Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin eine Sonderstellung ein, da sie als Bestandteile der Nucleinsäuren bezw. der Nucleoproteide integrierende Bausteine jedes tierischen und pflanzlichen Organismus darstellen. Für die Methylxanthine trifft dies nicht mehr zu. So ist das Vorkommen von Theobromin, Theophyllin und Coffein nicht nur ein gelegentliches, sondern auch von jeder lebenswichtigen Funktion losgelöstes. Die betreffenden Stoffe finden sich nur in wenigen Pflanzen, sind darin fertig vorhanden und spielen vollkommen die Rolle von Pflanzenbasen (Alkaloiden), denen sie sich ihren physiologischen und anderen Eigenschaften nach auch durchaus anreihen. Sie können somit als Pflanzen- oder Alkaloid-Purine bezeichnet werden. Andere Methylxanthine, so Heteroxanthin, 1-Methylxanthin und Paraxanthin sind als Harnpurine anzusehen. Sie finden sich nur im Harn und zwar nach Genuß von Pflanzenpurinen, deren im Organismus erfolgender Entmethylierung sie ihren Ursprung verdanken. Ueber die Entstehungsweise eines anderen Harnpurins, das Epiguanins (vielleicht identisch mit Episarkin, ebenfalls aus Harn), ist nichts bekannt.

Xanthin findet sich allerorts im tierischen Organismus, so im Harn, in der Leber, Milz, dem Gehirn, Muskelfleisch usw. Ein seltenes Vorkommen ist das als Harnstein. In einem solchen wurde es 1817 entdeckt (Marcet). Weiterhin ist es nachweisbar im Guano und in Faeces. Pflanzliche Vorkommen sind die im Tee, in Kartoffeln, im Rübensaft und in Keimlingen von Lupine und Kürbis sowie Sprossen von Ahorn und Platane. Sein Auftreten ist wahrscheinlich vorgängiger Spaltung von Nucleinsäuren zu verdanken.

Zur Darstellung behandelt man Harnsäure mit Natronlauge und Chloroform oder man läßt salpetrige Säure auf das aus Guano erhältliche Guanin (s. d.) in heißer verdünnter Schwefelsäure einwirken. Beim Erkalten scheidet sich dann das Xanthin ab (E. Fischer). Die synthetische Darstellung erfolgt aus Trichlorpurin über das Diäthoxychlorpurin (E. Fischer):



Ein vollkommener Aufbau kann nach W. Traube aus Guanidin und Cyanessigester erfolgen.



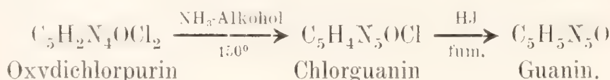
Weißes, mikrokristallinisches Pulver oder Kristallschüppchen, die sich in kaltem Wasser außerordentlich schwer lösen (1:42000). Mit starken Säuren bildet Xanthin kristallisierende Salze; auch in Alkalien löst es sich, hat also amphoteren Charakter. Von den Salzen zeichnet sich das Quecksilbersalz durch Schwerlöslichkeit aus (1:30000). Von einiger Bedeutung sind ferner das gelatinöse Silber- und das kristallisierte Bleisalz.

Bei der Oxydation mit $KClO_3$ und HCl gibt Xanthin Harnstoff und Alloxan. Salpetersäure führt Xanthin in eine gelbe Substanz über. Diese Eigentümlichkeit hat dem Xanthin seinen Namen verschafft (Xanthic oxyde nach Marcet, woraus Gmelin Xanthin formte). Zum Unterschied von Harnsäure gibt der gelbe Rückstand mit Ammoniak keine Purpurfärbung. Kalilauge färbt ihn gelb, beim Erhitzen rot (Streckersche Xanthinprobe). Dampft man Xanthin mit Chlorwasser ein, so zeigt der Rückstand beim Zusammenbringen mit Ammoniakdämpfen rosenrote Färbung (Reaktion von Weidel und Kossel).

Eine Trennung des Xanthins von Harnsäure kann mittels Salzsäure geschehen, welche die letztere nicht löst. Rauchende Salzsäure spaltet Xanthin indes in Glycocoll, Ammoniak, Kohlensäure und Ameisensäure.

Dem Xanthin steht hinsichtlich der Konstitution das Guanin sehr nahe. Dieses findet sich relativ reichlich im Guano (0,75%). Außerdem ist es in der Ochsenleber, in Fischschuppen (besonders des Weißfisches), in der Haut mancher Reptilien usw. aufgefunden. Als pathologische Konkretion veranlaßt es die sogenannte Guaningicht der Schweine (Virchow). Im Menschenharn ist es sicher noch nicht nachgewiesen, wohl aber in den Faeces.

Darstellung aus Guano: Man erhitzt 10 kg Guano mit 3 bis 4 kg Aetzkalk und viel Wasser 3 bis 4 Stunden lang, filtriert dann ab und wäscht den Rückstand heiß aus. Die Filtrate werden mit Salzsäure schwach angesäuert; der sich abscheidende Niederschlag wird nach 24 Stunden gesammelt und gewaschen. Zwecks Beseitigung der Harnsäure kocht man dann mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert vom Ungelösten (Harnsäure) ab und bringt das Filtrat durch Einengen zum Kristallisieren. Aus dem so erhaltenen Guaninhydrochlorid kann die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden. Die synthetische Darstellung ist vom Oxydichlorpurin aus möglich (E. Fischer).



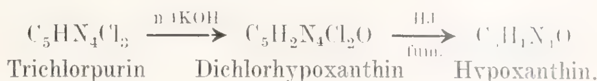
Ueber den synthetischen Aufbau nach W. Traube vgl. beim Xanthin.

Guanin ist ein weißes, amorphes, in Alkohol, Aether und Wasser fast unlösliches Pulver. Mit Säuren und Basen vereinigt es sich zu kristallisierten Verbindungen. Salpetrige Säure führt in Xanthin über, ein Prozeß, der im Organismus durch Organfermente (Desamidasen) bewirkt wird. Es zeigt die Xanthinreaktion von Strecker, gibt aber die Probe von Weidel und Kossel nicht.

Hypoxanthin oder Sarkin findet sich neben Xanthin im tierischen und pflanzlichen Organismus. Vor allem ist es im Sperma des Lachses, im Muskelfleisch und in der Preßhefe enthalten. Ferner ist es ein normaler Harnbestandteil. Sein Vorkommen kann präexistent sein; vielleicht wird es aber auch erst durch Spaltung von Nucleinen bei den zu seiner Isolierung notwendigen Operationen gebildet. Die Darstellung erfolgt am besten aus Hefe, die mit sehr verdünnter (0,8%) Schwefelsäure längere Zeit gekocht wird. Die Schwefelsäure wird durch Baryt abgeschieden, das Filtrat eingedampft und dann mit Ammoniak und Sibernitrat gefällt.

Dabei scheiden sich die Silbersalze von Xanthin und Hypoxanthin ab, die sich leicht trennen lassen, da ersteres leichter löslich ist. Aus dem gereinigten Hypoxanthinsilber kann die Base leicht durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt werden.

Eine Synthese ist vom Trichlorpurin aus möglich (E. Fischer).

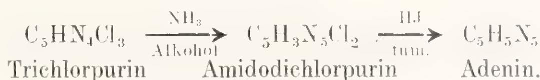


$$C_5HN_4Cl_3 \xrightarrow{\text{n 1 KOH}} C_5H_2N_4Cl_2O \xrightarrow[\text{fum.}]{\text{HJ}} C_5H_4N_4O$$

Trichlorpurin Dichlorhypoxanthin Hypoxanthin.

Mikrokristallinisches weißes Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser (1:1400), leichter löslich beim Erwärmen (1:70). Gibt mit Säuren, Basen und Salzen kristallisierte Verbindungen. Es zeigt weder die Streckersche noch die Weidel-Kosselsche Xanthinproben.

Im gleichen Verhältnis wie Xanthin zum Guanin steht Hypoxanthin zum Adenin, einer Base, die sich im Sperma des Karpfens, im Thymus, Pankreas, in der Leber, Milz, in den Nieren, in der Hefe und im Tee findet. Ihre Gewinnung aus all diesen Stoffen ist sehr mühsam. Synthetisch ist die Darstellung aus Trichlorpurin möglich (E. Fischer):



$$C_5HN_4Cl_3 \xrightarrow[\text{Alkohol}]{NH_3} C_5H_3N_5Cl_2 \xrightarrow[\text{fum.}]{\text{HJ}} C_5H_5N_5$$

Trichlorpurin Amidodichlorpurin Adenin.

Von Traube ist sodann eine Synthese aus Methylencyanid, $CH_2(CN)_2$, und Sulfoharnstoff ausgearbeitet, die nach Belieben zum Hypoxanthin oder Adenin führt. Ueber Einzelheiten vgl. Ann. d. Chemie 331, 69.

Adenin bildet Nadeln, die sich in Wasser schwer lösen (1:1090). Bei 220° sublimiert es. Salpetrige Säure führt in Hypoxanthin über, was im Organismus durch Fermente besorgt wird. Mit $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ usw. bildet Adenin Doppelverbindungen, mit Silberlösung und Ammoniak ein kristallisiertes Silbersalz. Interessant ist die Fällbarkeit durch Metaphosphorsäure. Im Ueberschuß des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag wieder auf (Unterschied von Guanin und Hypoxanthin). Die Proben nach Strekker sowie Weidel-Kossel fallen negativ aus. Eisenchlorid gibt mit Adenin Rotfärbung.

Heteroxanthin (7-Methylxanthin) findet sich neben 1-Methylxanthin und Paraxanthin (Urotheobromin) in geringen Mengen im menschlichen Harn. Von diesen Stoffen bildet das Heteroxanthin weiße glänzende Nadeln, die dem Xanthin ähneln, sich in Wasser aber schon im Verhältnis 1:140 lösen. 1-Methylxanthin ist ein farbloses, nicht glänzendes Pulver, Paraxanthin hingegen stellt farblose, glasglänzende, oft sechsseitige Tafeln dar, die sich in 24 Teilen heißen Wassers lösen und bei 294° schmelzen. Die Streckersche Probe fällt bei Hetero- und Paraxanthin negativ aus, während die Weidel-Kosselsche Reaktion ein positives Ergebnis hat. Mit 1-Methylxanthin gelingen beide Proben. Sowohl Hetero- als auch Paraxanthin lassen sich aus Theobromin darstellen.

Erwähnt sei, daß im Fleischextrakt noch ein als Carnin bezeichneter Stoff von Purincharakter aufgefunden ist, welcher durch Oxydationsmittel (Bromwasser, Salpetersäure) in Hypoxanthin übergeht.

Vorkommen und Bestimmung der Xanthinbasen im Harn: Im menschlichen Harn finden sich von Xanthinen (Purinbasen, Alloxurbasen, Nucleinbasen) Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Heteroxanthin, 1-Methylxanthin, Paraxanthin und das Epiguanin. Ihre Gesamtmenge ist nur gering und beträgt 16 bis 45 mg in der Tagesmenge, kann aber durch gesteigerte Muskelarbeit, durch Nephritis, Leukämie, Leberatrophie usw. beträchtlich gesteigert werden. Normalerweise ist das Verhältnis von Harnsäure-N: Purin-N = 8 bis 12:1. Die Bestimmung der Purine ist nicht ganz leicht. Im Prinzip läuft sie auf eine Abscheidung mit ammoniakalischer Silberlösung, Phosphorwolframsäure oder Kupfersulfat-Bisulfitgemisch hinaus. Dabei wird aber Harnsäure mit abgeschieden, von der durch Behandlung mit Salzsäure zu trennen ist. Die Purinabscheidung wird schließlich nach der Methode von Kjeldahl weiter behandelt. Natürlich kann auch aus dem Silbergehalt des Purinsilberniederschlags die Menge der Purine ermittelt werden. Genaue Resultate sind nur von geübten Analytikern zu erlangen.

Pflanzen- oder Alkaloidpurine (Purinalkaloide): a) Theobromin wurde 1841 in den Kakaobohnen (Samen von Theobroma Cacao) entdeckt (Woskresensky) und 1847 von Glason zuerst untersucht. Die weitere Erforschung erfolgte durch Maly und Andreasch, E. Schmidt, E. Fischer u. a.

Die Menge des in den Kakaobohnen enthaltenen Theobromins beträgt im Embryo 1,4 bis 1,8%, in den Schalen 0,5 bis 1,3%.

Der Gehalt der Blätter ist schwankend und nimmt mit zunehmendem Alter ab. Zur Gewinnung des Theobromins behandelt man feingepulverte und entfettete Kakaobohnen (bezw. Kakaomasse) oder auch Schalen mit Aetzkalk und kocht dann erschöpfend mit 80% Alkohol aus. Die Extrakte werden vereinigt und liefern beim Einengen Theobromin, dessen weitere Reinigung durch Umlösen aus heißem Wasser oder 80% Alkohol erfolgt.

Für die Synthese des Theobromins stehen mehrere Wege zur Verfügung. So kann man durch Erhitzen von Xanthinblei mit Jodmethyl auf 100° Theobromin erhalten (E. Fischer). Das erforderliche Xanthin kann nach Traube dargestellt werden (s. bei Xanthin). Eine technisch brauchbare Synthese, die von der Harnsäure des Guano ausgeht, ist bei Coffein mitgeteilt. Auch 3-Methylharnsäure kann in Theobromin übergeführt werden (E. Fischer). Weiterhin sei erwähnt, daß Theobromin nach Verfütterung von Coffein an Hunde in deren Harn auftritt.

Theobromin bildet weiße, mikroskopische Nadeln, die bitter schmecken und bei 290° sublimieren. In Wasser ist es schwer löslich (kalt 1:3300, heiß 1:150). Die Lösung ist neutral und optisch inaktiv. Auch in Alkohol, Aether, Essigäther usw. löst sich Theobromin nur spärlich, am besten noch in heißem Alkohol von 80%. Mit Alkalien und Säuren vereinigt es sich leicht zu löslichen Produkten. Oxydierende Agentien wirken energisch ein, desgleichen Halogen.

Die physiologische Wirkung des Theobromins äußert sich in einer gesteigerten Erregbarkeit des zentralen Nervensystems, die bei großen Dosen zu Tetanus führen kann. Außerdem ist es ein sehr wirkungsvolles Diuretikum. Beiden Eigenschaften verdankt es arzneiliche Anwendung über seine Rolle hinaus, die es als wirksames Prinzip des Kakao und der Schokolade an sich bereits spielt. Bemerkt sei gleich hier, daß Theophyllin (Theocin) und Coffein (Thein) analoge physiologische Wirkungen, und zwar gesteigert, hervorbringen.

Der Nachweis von Theobromin ist nicht ganz leicht zu erbringen, da es mit den allgemeinen Alkaloidfällungsreagentien nur in seinen konzentrierteren Lösungen Abscheidungen gibt. Empfindlichere Farbreagentien sind ebenfalls nicht bekannt. Es bleibt nur übrig, mit Chlorwasser einzudampfen und den rötlichen Rückstand mit Ammoniakdämpfen zu behandeln. Eine rotviolette Färbung würde Vorliegen eines Purinalkaloids anzeigen, da Theophyllin und Coffein die gleiche Reaktion geben. Coffein kann indes durch Behandeln der Purinlösung mit Alkali entfernt werden, da es sich mangels enolisierbarer Gruppen nicht in diesem löst, während Theobromin und Theophyllin diese Fähigkeit haben. Theophillin kann vom Theobromin allerdings nicht gut getrennt werden, wenn nur geringe Mengen zur Verfügung stehen. Ersteres kann aber mit Hilfe von Diazoreagens (= diazotierter Sulfanilsäure) durch eine Rotfärbung erkannt werden.

Die Bestimmung des Theobromins in Kakao und Schokolade beruht auf der Extraktion einer gewogenen Menge unter Zusatz von Magnesia. Als Extraktionsmittel dient Chloroform mit einem geringen Zusatz von Phenol. Das in Lösung gegangene Theobromin wird nach Vertreibung des Lösungsmittels direkt gewogen.

Von den arzneilich in Betracht kommenden neueren Theobrominpräparaten seien genannt: Diuretin = Theobrominnatrium-Natriumsalicylat; Uropherin = Theobrominlithium-Lithiumsalicylat. Aehnliche Zusammenstellungen sind noch Barutin, Anisotheobromin, Theolactin, Urocitral, Theophorin, Eustenin, Jodotheobromin usw.

b) Theophyllin (Theocin) findet sich neben Coffein in geringer Menge im Tee. Als Umwandlungsprodukt des Coffeins tritt es auch gelegentlich im Harn auf. Weißes Pulver, dem Theobromin und Coffein sehr ähnlich. Ueber Nachweis vgl. beim Theobromin, über synthetische Darstellung vgl. Coffein. Als Euphyllin = Theophyllin-Aethylendiamin findet es arzneiliche Anwendung (Diuretikum).

c) Coffein, Thein, Guaranin, Caffein ist fast gleichzeitig 1820 von Runge, 1821 von Robiquet sowie Pelletier und Caventou im Kaffee entdeckt worden. Seine Identität mit dem Thein des Tees (Oudry 1827. Günther 1837) wiesen 1837 Mulder und 1838 Jobst nach. Wenig später (1840) wurde von Berthermot und Dechastelus auch das Guaranin der Guaranapaste (Martius 1825) als Coffein erkannt. Späterhin ist die Substanz dann noch im Paraguaytee (Stenhouse 1843) und in der Colanuß (Attfield 1868) aufgefunden.

Außer den genannten Forschern haben sich um die Aufklärung der Coffeinchemie bemüht Liebig und Pfaff (1832), Strecker (1861), dann Maly, Hinteregger, Andreasch, E. Fischer, E. Schmidt, Tafel u. a.

Der Gehalt der verschiedenen Pflanzenprodukte an Coffein ist verschieden. Guaranapaste (aus den Samen von Paullinia sorbilis) enthält 2,8 bis 5%, Kaffeebohnen (Samen von Coffea arabica) bis 2% und zwar als chlorogensaures Kaliumcoffein (Chlorogensäure, $C_{32}H_{38}H_{19}$, ist als anhydridartige Kombination von 1 Mol. Chinasäure und 1 Mol. Kaffeesäure anzusehen). Das Fruchtfleisch der Kaffeebohnen, ebenso die Blätter des Strauchs enthalten bis 1,25% Coffein.

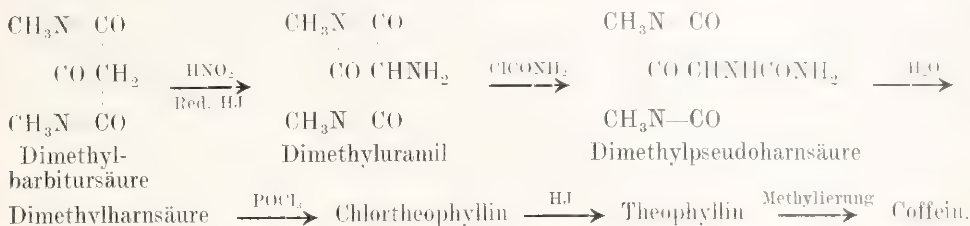
Teeblätter besitzen 1,3 bis 4%, Paraguaytee (Maté) 0,5 bis 1%, Colanüsse 2,4% usw.

Die Gewinnung erfolgt durch Extraktion der fein gemahlenen Kaffeebohnen oder von Teestaub mit siedendem Wasser. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, dann mit H_2S entbleit und eingedampft. Dabei resultiert Rohcoffein, das aus Wasser oder organischen Solventien umkristallisiert wird.

Die Synthese des Coffeins ist auf verschiedenen Wegen möglich:

1. Aus Theobrominsilber mit Jodmethyl bei 100° (Strecker).

2. Aus Dimethylbarbitursäure (zu gewinnen durch Kombination von symmetrischem Dimethylharnstoff mit Malonsäure) nach E. Fischer:



Dimethylharnsäure $\xrightarrow{POCl_3}$ Chlortheophyllin $\xrightarrow{HJ}$ Theophyllin $\xrightarrow{\text{Methylierung}}$ Coffein.

Die Reaktion ist eine Variation der Fischer-Achschen Synthese der Harnsäure.

3. Technisch gewinnt man Coffein, ebenso Theobromin und Theophyllin (Theocin) aus Harnsäure. Quelle dieser Harnsäure ist der Peruguano. Der einzuschlagende Weg ist aus folgender Skizze ersichtlich: (C. F. Boehringer u. Söhne).

Harnsäure $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ 8-Methylxanthin $\xrightarrow[+ CH_3J]{\text{Di-K.Salz}}$ 3,7,8-Trimethylxanthin $\xrightarrow{Cl_2}$ Trichlorderivat des 3,7,8-Trimethylxanthins $\xrightarrow{\text{KOH dil.}}$ Theobromin.

8-Methylxanthin $\xrightarrow{\text{Methylierung in alkalischer Lösung}}$ 1,3,7,8-Tetramethylxanthin

1,3,7,8-Tetramethylxanthin $\xrightarrow{Cl_2}$ Trichlorderivat des 1,3,7,8-Tetramethylxanthins $\xrightarrow{\text{KOH dil.}}$ Coffein.

1,3,7,8-Tetramethylxanthin $\xrightarrow{Cl_2}$ Tetrachlorderivat des 1,3,7,8-Tetramethylxanthins $\xrightarrow{\text{KOH dil.}}$ Theophyllin.

Das Coffein bildet lange seidenglänzende Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Bei 100° wird es wasserfrei und schmilzt dann bei 234°, sublimiert aber schon etwas über 100°. Der

Siedepunkt beträgt 238° unter Zersetzung. Die Löslichkeit in Wasser ist 1:80 bei 15°, 1:2 bei 100°. Die Lösung ist neutral und optisch inaktiv. Der Geschmack ist bitter. Alkohol löst 1:50, Aether 1:1500, Chloroform 1:9, Essigester 1:88 usw.

Durch chemische Agentien erfährt das Coffein eine Reihe von Umwandlungen; besonders greifen Oxydationsmittel und Halogen an. Auch Reduktion ist leicht möglich.

Coffein bildet leicht Salze, besitzt aber nicht die Fähigkeit zur Lösung in Alkali. Von den sogenannten Alkaloidfällungsreagentien wird es in Lösung 1:1000 durch einige abgeschieden (Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure und Wismutjodid-Jodkalium). Andere (Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Platinchlorid usw.) fällen nur konzentrierte Lösungen. Ueber den Nachweis vgl. beim Theobromin. Die physiologische Wirkung des Coffeins ist stärker als bei Theobromin und Theophyllin. Bei Intoxikationen mit Kaffee ist indes dem Kaffeeöl ein Teil der Wirkung zuzuschreiben. Als Symptome reiner Coffeinvergiftung, die bei empfindlichen Personen (Herzkranken) schon nach 0,2 g eintreten kann, sind besonders Herzklopfen, Unruhe, Ohrensausen und Harnzwang zu nennen. Der Tod, der bei größeren Gaben (2 g und mehr) erfolgen kann, ist auf Herzlähmung zurückzuführen.

Coffein und seine Salze sind wegen der anregenden und diuretischen Wirkung geschätzte Arzneimittel. Von pharmazeutisch in Betracht kommenden Präparaten seien genannt: Coffein-Natriumsalicylat; Coffein-Natriumcinnamylat (Hetol-Coffein); Jodwasserstoffsaures Jodcoffein (Jodocoffein); sodann Coffeinsulfosaures Natrium (Symphorol oder Nasrol) u. a.

Coffein ist auch ein Bestandteil des bekannten Antipyretikums Migränin, eines Gemisches von Antipyrin (89,4%), Coffein (8,2%) und Zitronensäure (0,56%).

Die Bestimmung von Coffein im Kaffee, Tee usw. erfolgt durch ein Extraktionsverfahren mit Chloroform unter Zusatz von etwas Ammoniak. Der filtrierte und gereinigte Extrakt wird eingedunstet und das Coffein gewogen.

Literatur. *Zusammenfassende Darstellungen finden sich u. a. in folgenden Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie:* **F. Beilstein**, *3. Aufl. Hamburg 1893 bis 1906.* — **V. Meyer und P. Jacobson**, *2. Aufl., I, 2, S. 1347 bis [illegible] Leipzig 1913.* — **Richter-Anschütz-Schröter**, *11. Aufl., S. 471 bis 523; 630 bis 650. Bonn 1909.* — **E. Schmidt**, *5. Aufl., II, 844 bis [illegible] Braunschweig 1910/11. — Sodann wird über alle Arbeiten im „Chemischen Centralblatt“ unter den Stichwörtern „Derivate der Kohlensäure“ und „Harnsäure und Derivate“ eine halbjährliche Zusammenstellung publiziert. Ueber physiologische Einzelheiten unterrichten die Publikationen im „Biochemischen Centralblatt“, der „Biochemischen Zeitschrift“ und der „Zeitschrift für physiologische Chemie“. — Zusammenstellungen der wichtigsten Ergebnisse finden sich in v.* **Fürth**, *Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie, 2 Bde., Leipzig 1913; ferner in den Lehr- und Handbüchern über Harnuntersuchung, von denen insbesondere* **Neubauer-Huppert**, *2 Bde., Wiesbaden 1913,* **Spaeth**, *4. Aufl., Leipzig 1912 und* **Autenrieth**, *Tübingen 1911 genannt seien.*

Johannes Scheiber.

Kohlenstoffgruppe.

a) Kohlenstoff. b) Silicium. c) Titan. d) Germanium. e) Zirkonium. f) Zinn. g) Blei. h) Thorium.

a) Kohlenstoff.

Carbonicum. C. Atomgewicht 12,00.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Verwendung. 4. Stellung im periodischen System und Wertigkeit. 5. Allgemeine physikalische Eigenschaften. 6. Allgemeine chemische Eigenschaften. 7. Analytisches. 8. Vergleich der verschiedenen allotropen Modifikationen. a) Diamant. b) Graphit. c) amorphe Kohle. 9. Kohlenstoff und Wasserstoff. a) Allgemeines und Stabilität der Kohlenwasserstoffe. b) Spezielles. c) Leuchtgas. d) Flamme. 10. Kohlenstoff und Halogene. a) Allgemeines. b) Spezielles. 11. Hydroxyl- und Sauerstoffderivate der Kohlenwasserstoffe. Organische Chemie. 12. Kohlenstoff und Sauerstoff. a) Kohlenoxyd. b) Kohlendioxyd. c) Andere Verbindungen. d) Beziehungen zwischen CO und CO_2, Generatorgas, Wassergas, Brennstoffelemente. 13. Kohlenstoff, Sauerstoff und Halogene. 14. Kohlenstoff und Schwefel. 15. Kohlenstoff und Stickstoff. a) Cyan. b) Cyanwasserstoff. c) Cyan mit Sauerstoff und Wasserstoff. d) Cyan mit Schwefel und Wasserstoff.

1. Atomgewicht. Der Kohlenstoff ist eines der verbreitetsten und wichtigsten Elemente. Trotzdem ist sein Atomgewicht noch nicht bis zur äußersten Sicherheit bestimmt. Die Methoden der Bestimmung sind teils chemisch, teils physikalisch und beruhen im ersten Fall auf der Verbrennung von Diamant, Graphit und Kohlenoxyd und der Wägung des gebildeten Kohlendioxyds, auf der Analyse von Bleikarbonat, oder organischer Silbersalze und im zweiten Fall auf dem Vergleich der Dichten von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff. Besonders die letzten Methoden haben nach Reduktion der Dichten auf den idealen Gaszustand sehr gut übereinstimmende Werte ergeben, während die chemischen Bestimmungen etwas größere Schwankungen zeigen. Bei kritischer Würdigung von 34 Bestim-

mungen nimmt Brauner als den wahrscheinlichsten Wert

$$C = 12{,}002$$

an mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten in der dritten Dezimale. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt seit ihrem Bestehen den Wert C = 12,00 an.

2. Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich in der Natur, sowohl im elementaren Zustand, in Gesteinen und Meteoriten, als auch in Verbindungen. Der elementare Kohlenstoff kommt in 3 verschiedenen Modifikationen vor, von denen nur der Diamant, als ein einheitlicher wohldefinierter Körper aufzufassen ist, während zu den Graphiten und in noch stärkerem Maße zu den amorphen Kohlen eine Reihe kohleartiger Substanzen gehören, welche allerdings einige gleiche Klasseneigentümlichkeiten haben, deren spezielle Eigenschaften dagegen häufig große Verschiedenheiten aufweisen. Besonders die amorphen Kohlen sind daher besser als sehr kohlenstoffreiche Verbindungen aufzufassen. Die bei weitem größte Menge Kohlenstoff findet sich auf der Erde in Form von gasförmiger Kohlensäure und von Karbonaten vor, und zwar entsprechen nach einer Schätzung Le Chateliers je einen Quadratmeter Erdoberfläche 1,3 kg Kohlenstoff in Form von Kohlensäure in der Atmosphäre, 75 kg Kohlenstoff in Form von Karbonaten im Meerwasser, 300000 kg in Form von Kalkstein in der festen Erdkruste. Dazu kommen noch verhältnismäßig geringe Mengen Kohlenstoff in Form von Pflanzenstoffen, welche etwa 20g pro Quadratmeter betragen, während der in fossilen Brennstoffen, Torf, Braunkohle, Steinkohle aufgespeicherte Vorrat ca. 150 g pro Quadratmeter beträgt. Die jährliche Gewinnung der Brennstoffe beträgt etwa eine Milliarde Tonnen mit einem Durchschnittswert von 8 Mk. pro Tonne. Hiergegen kommt natürlich die Gewinnung von 110000 t Graphit mit einem Wert von 120 Mk. und von etwa 500 kg Diamant mit einem mittleren Preis von 120000 Mk. für das Kilogramm des ungeschliffenen Materials nicht in Betracht.

3. Verwendung. Die hauptsächlichste Verwendung des Kohlenstoffs beruht auf seiner Eigenschaft mit Sauerstoff unter Entbindung sehr großer Energiemengen zu verbrennen. Die Kohlen werden daher zur Erzeugung von Wärme und anderer Energiearten ausgenutzt (als festes, flüssiges und gasförmiges Heizmaterial) oder zur Lösung von Sauerstoffverbindungen der Metalle in der Metallurgie. Eine Reihe physikalischer Eigenschaften des Kohlenstoffs findet Verwendung. Seine Unschmelzbarkeit macht ihn geeignet als Gefäßmaterial bei chemischen Prozessen bei sehr hohen Temperaturen. In einigen Modifikationen leitet der Kohlenstoff gut die Elektrizität und stellt dann ein ausgezeichnetes Elektrodenmaterial dar; seine Unangreifbarkeit macht ihn bei vielen elektrolytischen Prozessen unersetzlich. Die Fähigkeit gelöste und gasförmige Stoffe auf der Oberfläche zu adsorbieren, die bei einigen Kohlearten besonders ausgeprägt ist, wird vielfach technisch zu Reinigungszwecken verwendet. Mit dieser Oberflächenwirkung stehen auch die in der chemischen Industrie mannigfach ausgenutzten katalytischen Eigenschaften der Kohle im Zusammenhang.

4. Stellung im periodischen System und Wertigkeit. Der Kohlenstoff ist das erste Glied der vierten Reihe des periodischen Systems. Der chemische Charakter ist undeutlich der eines Metalloids. Mit steigendem Atomgewicht nehmen die anderen Elemente der Gruppe: Silicium (28,5), Germanium (72,5), Zinn (119), Blei (206,9) immer posotiveren Charakter an. Der Kohlenstoff ist in der weitaus größten Zahl seiner Verbindungen vierwertig, in einigen wenigen, unter denen das Kohlenoxyd das wichtigste ist, zweiwertig und neuerdings ist durch die Entdeckung von Gomberg eine Körperklasse erschlossen worden, in der er dreiwertig auftritt. Mit der Vierwertigkeit des Kohlenstoff sind eine Reihe von Eigentümlichkeiten der Chemie der Kohlenstoffverbindungen verknüpft, welche ihren charakteristischen Ausdruck in den organischen Substanzen finden. Sie sind von van't Hoff in 5 Punkten zusammengefaßt worden:

1. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs bedingt es, daß die Derivatenzahl der Kohlenstoffverbindungen eine sehr große ist.

2. Im Zusammenhang mit der hohen Valenz vergrößert die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verketten, die Anzahl der möglichen C-Verbindungen ganz außerordentlich.

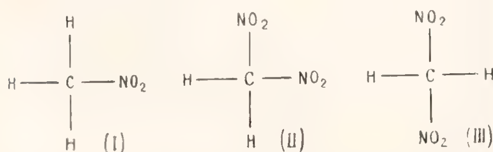
3. Die Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems Li, Be, B, C, N, O, F läßt ihn gleichsam am Wendepunkt der Affinitätsunterschiede stehen, indem rechts von ihm die ausgesprochen negativen, links die positiven Elemente stehen. Diese Eigenschaft macht ihn befähigt mit fast allen anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Auch die Verbindungsfähigkeit mit gleichen Atomen erklärt sich hieraus. Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Chlor hält er in fast gleich energischer Weise fest. Aber einmal von den anderen losgetrennt, wird er durch seine Selbstsättigung einer der inaktivsten Körper. Aus dieser fast gleichgroßen Neigung zu verschiedenen Atomen und Atomgruppen folgt auch die Fähigkeit der Kohlenstoffreaktionen sich abwechselnd für Oxydations- und Reduktionsvorgänge zu

eignen, wie sie die gleichzeitige Existenz einer Tier- und Pflanzenwelt erfordert.

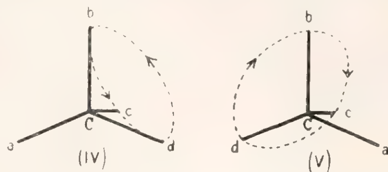
4. Die Indifferenz des Kohlenstoffs bringt es mit sich, daß ein mit ihm verbundenes Element der ganzen Verbindung einen neuen Charakter verleiht. Es entstehen so kohlenstoffhaltige Gruppen, sogenannte Radikale, welche in ihrem chemischen Verhalten an einfache anorganische Körper erinnern. So ist die Methylgruppe CH_3 — (und noch mehr die mehrfach phenylierte Methylgruppe) dem Wasserstoff vergleichbar, die ein oder mehrfach nitrierte Methylgruppe $CH_2(NO_2)$ — den Halogenen.

5. Eine besonders wichtige Erscheinung ist die Trägheit, mit der Reaktionen, die am Kohlenstoff vor sich gehen sich abspielen. Die Reaktionsträgheit eines Elementes nimmt mit zunehmender Wertigkeit zu und erreicht beim vierwertigen Kohlenstoff einen sehr hohen Grad. Diese Langsamkeit ist natürlich für die Lebensvorgänge in der Tier- und Pflanzenwelt von ungeheurer Wichtigkeit. Durch die Trägheit der Kohlenstoffbindung wird es möglich eine große Energiemenge durch verwickelten Aufbau des Moleküls anzuhäufen. Durch einen Anstoß von außen kann die Umlagerung in eine stabilere Lagerung angeregt werden, die dann unter Entbindung eines Teiles der aufgespeicherten Energie vor sich geht. Kohlenstoffverbindungen sind daher geeignet brauchbare Explosivstoffe zu bilden.

Es ist durch Experimente festgestellt worden, daß die vier Valenzen des Kohlenstoff untereinander gleichwertig sind, daß es also nur ein monosubstituierstes Methan gibt. Mit diesen Bedingungen wäre die Anordnung der vier Valenzen um das C-Atom in einer Ebene in den vier Ecken eines Quadrates vereinbar (Mononitromethan) (I). Diese Anordnung müßte aber bedingen, daß es zwei verschiedene Dinitromethane gibt (II) und (III). Diese konnten jedoch nicht aufgefunden werden. Der Bedingung,



daß es auch nur ein disubstituiertes Methan gibt, genügt die Annahme von Le Bel und van't Hoff, daß die vier Valenzen im Raum symmetrisch um das Kernatom verteilt sind. van't Hoff stellte sie sich verteilt vor, wie die Ecken einer regelmäßigen Tetraeders und begründete mit dieser Auffassung die Stereochemie. Wenn alle vier Valenzen von verschiedenen Atomen oder Atomgruppen besetzt sind, ist die Existenz zweier Isomerer zu erwarten. Wie aus dem bloßen Anblick der Formelbilder (IV) und (V) hervorgeht, werden die chemischen Eigenschaften der hier schematisch abgebildeten Körper die gleichen sein, da die einzelnen Atome in ihnen den gleichen Abstand voneinander haben. Sie unter-



scheiden sich nur dadurch, daß der Weg zu den Atomen in einer bestimmten Reihenfolge, z. B. d—b—c im Sinne des Uhrzeigers, im anderen Fall im entgegengesetzten Sinne verläuft. Ein solcher Unterschied kann nur durch einen physikalischen Bewegungsvorgang, der in einer bestimmten Richtung verläuft, wahrgenommen werden, und in der Tat wird die Ebene des polarisierten Lichtes von den beiden Isomeren einer asymmetrischen Kohlenstoffverbindung (weil sich durch einen derartigen Tetraeder keine Symmetrieebene legen läßt) gleich und in entgegengesetzter Richtung gedreht.

5. **Allgemeine physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffs.** Der Kohlenstoff ist praktisch unschmelzbar. Bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens tritt anscheinend ohne vorherige Schmelzung eine Verdampfung ein. Dies geht aus der Konstanz der Temperatur des Kraters, die auf 3600° geschätzt wird, unter verschiedenen elektrischen Bedingungen hervor. Ueber die Verdampfung und Schmelzung des Kohlenstoffs wurden aus den allgemeinen Eigenschaften der Stoffe Schätzungen angestellt. Unter Benutzung der Formel von van der Waals kann man dann folgende Tabelle aufstellen:

T (abs)	P (Dampfdruck) Atm.	
3870°	1,00	Siedepunkt
4000°	2,14	
4400°	16,6	Schmelzpunkt
5000°	193	
5800°	2320	kritischer Punkt.

Bei tieferer Temperatur ist eine spurenweise Verdampfung des Kohlenstoffs zu beobachten, wie auch aus der Bildung eines schwarzen Beschlags auf Kohlenfadenglühlampen nach langem Gebrauch hervorgeht. Eine Schmelzung tritt auch unter sehr starkem Druck nicht ein. Elektrochemisch ist der elementare Kohlenstoff, der in komplexen Verbindungen sehr häufig im Ionenzustand vorhanden ist, äußerst indifferent.

Die für eine geringe Elektroaffinität sprechende schwache Leitfähigkeit von Acetylenlösungen beruht wahrscheinlich auf Verunreinigungen.

6. Allgemeine chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs. Kohlenstoff hat die Eigenschaft sich mit einer großen Anzahl von Metallen zu Karbiden zu verbinden. Diese lassen sich ganz allgemein in zwei große Gruppen einteilen: in Karbide, die durch Wasser zersetzt werden und in solche, die dagegen beständig sind. Diese Gruppe von Verbindungen ist besonders von Moissan unter Anwendung extrem hoher Tempraturen erschlossen worden. Dies war durch Einführung des elektrischen Ofens in die Laboratoriumstechnik möglich. Der Ofen besteht in seiner einfachsten Gestalt aus einem möglichst feuerfesten Hohlraum aus Kalk oder Magnesia, in welchem zwischen Kohleelektroden ein starker elektrischer Flammenbogen erzeugt wurde. Moissan verwendete Stromstärken bis 3000 Ampere und Elektrodenspannungen bis zu 200 Volt. Mit den Alkalimetallen reagiert der Kohlenstoff nicht direkt, mit Ausnahme des Lithiums, mit dem er sich unter Wärmeentwickelung zu dem Karbid C_2Li_2 verbindet. Von den Erdalkalimetallen vereinigt sich nur das Calcium direkt mit Kohle. Die anderen werden nach der ganz allgemeinen Methode der Reduktion der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Sie haben die Formel C_2M und zersetzen sich wie die Karbide der Alkalimetalle mit Wasser unter Entwickelung von Acetylen unter Zurücklassung der Metalloxyde. Technisch von der größten Bedeutung ist das Calciumkarbid zur Erzeugung des Acetylens. Es wird in großen elektrischen Oefen aus Kalk und Kohle dargestellt. Die Karbide der seltenen Erden und des Aluminiums geben bei der Zersetzung mit Wasser Methan. Mangankarbid gibt Methan und Wasserstoff, während Urankarbid bei der Zersetzung eine Menge fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe liefert. Man hat auf Grund dieser Tatsache eine Hypothese der Entstehung der Petroleum- und Erdharzvorräte in der Erde aufgestellt. Die Karbide des Eisens, Chrom, Molybdän und Wolfram entstehen direkt durch die Vereinigung der Elemente und sind durch Wasser nicht zersetzlich. Besonders die Gegenwart des Eisenkarbids oder Cementit ist für die Eigenschaften der verschiedenen Eisensorten von großer Wichtigkeit. In der folgenden Tabelle sind die Karbide mit ihren Formeln und ihren Zersetzungsprodukten mit Wasser zusammengestellt. Die mit einem + bezeichneten können direkt durch Vereinigung der Elemente entstehen.

Durch Wasser nicht zersetzliche Karbide

Eisenkarbid +	Fe_3C
Chromkarbid +	Cr_3C_2 und Cr_4C
Molybdänkarbid	Mo_2C
Wolframkarbid +	W_2C

Durch Wasser zersetzliche Karbide

		Zersetzungsprodukte
Cäsiumkarbid	Cs_2C_2	Acetylen
Natriumkarbid	Na_2C_2	
Kaliumkarbid	K_2C_2	
Rubidiumkarbid	Rb_2C_2	
Lithiumkarbid +	Li_2C_2	
Calciumkarbid +	Ca_2C_2	
Strontiumkarbid	Sr_2C_2	
Bariumkarbid	Ba_2C_2	
Berylliumkarbid +	BeC_2	Methan
Aluminiumkarbid +	Al_4C_3	
Ceriumkarbid	CeC_2	Gemenge fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe
Lanthankarbid	LaC_2	
Praseodymkarbid	PrC_2	
Neodymkarbid	NdC_2	
Samariumkarbid	SmC_2	
Yttriumkarbid	YC_2	
Thoriumkarbid	ThC_2	
Urankarbid	U_2C_2	
Mangankarbid	Mn_3C	Methan + Wasserstoff

Verbindungen mit Nichtmetallen. Der Kohlenstoff geht mit einer Reihe von Elementen direkt Verbindungen ein. Mit Wasserstoff vereinigt er sich direkt im elektrischen Flammenbogen zu Acetylen, bei niederen Temperaturen zu anderen Kohlenwasserstoffen. Mit dem Halogen Fluor verbinden sich alle Modifikationen des Kohlenstoffs, die amorphe Kohle bei gewöhnlicher Temperatur, Graphit bei Rotglut und Diamant oberhalb 700°. Mit Chlor entsteht bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens aus amorpher Kohle Hexachlormethan und Hexachlorbenzol. Brom und Jod vereinigen sich nicht direkt. Die Verbindungen mit Sauerstoff Kohlenoxyd und Kohlendioxyd sind besonders wichtig. Durch direkte Vereinigung des Kohlenstoffs mit Schwefel entstehen mehrere Sulfide. Die Vereinigung mit Stickstoff im elektrischen Flammenbogen ergibt Cyan, bei Gegenwart von Wasserstoff entsteht Blausäure. Bor und Silicium vereinigen sich im elektrischen Ofen mit Kohle zu den Karbiden B_6C und SiC.

Die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff ist so groß, daß er denselben besonders bei hohen Temperaturen sehr vielen Verbindungen zu entziehen vermag, er wirkt als starkes Reduktionsmittel. Eine Anwendung hiervon wurde schon seit den ältesten Zeiten in der Metallurgie, speziell des Eisens gemacht. Eine große Anzahl anderer Metalloxyde wird durch Kohlenstoff bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur zu den Metallen reduziert.

7. Analytisches. Die allgemeinste Art

den Kohlenstoff frei oder in irgendeiner Verbindung zu bestimmen, besteht in seiner Oxydation zu Kohlendioxyd und die Bestimmung desselben auf irgendeinem Wege. Dies kann durch Aufnahme in starkem Alkali und Bestimmung der Gewichtszunahme oder durch Titration von Barytlauge vor und nach der Absorption geschehen. Die Art und Weise wie man den Kohlenstoff oxydiert, richtet sich nach der jeweils vorliegenden Verbindung. Am bekanntesten ist die Oxydation organischer Stoffe nach der Methode von Liebig durch Ueberleiten von Luft oder Sauerstoff in einem rotglühenden Rohr bei Gegenwart sauerstoffübertragender Stoffe, wie Kupferoxyd. Zur Wertbestimmung von Brennstoffen ist die Kenntnis ihres Heizwertes von größter Wichtigkeit. Man ermittelt ihn in entsprechenden Apparaten, indem man die von einer bestimmten Menge desselben bei der Verbrennung mit Sauerstoff entwickelte Wärme kalorimetrisch bestimmt.

8. Vergleich der verschiedenen allotropen Modifikationen. Die drei Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant, Graphit und die amorphe Kohle, haben sehr verschiedene physikalische Eigenschaften, die mehr voneinander abweichen als bei ganz verschiedenen Elementen. Die chemische Identität des Diamanten mit der schwarzen Kohle wurde erst von Lavoisier durch den Uebergang in Kohlensäure bei der Verbrennung nachgewiesen. Der Diamant ist in reinem Zustand farblos, Graphit hat eine grauschwarze Farbe mit metallischem Glanz und die Farbe der amorphen Kohle ist ein mattes Schwarz. Diamant ist als vollkommen durchsichtiger Körper ein Nichtleiter der Elektrizität, dagegen leitet Graphit fast wie ein Metall. Da die amorphe Kohle in sich nicht homogen ist, hat sie kein konstant definiertes Leitvermögen. Es vergrößert sich durch Erwärmung und durch Druck. Das spezifische Gewicht beträgt bei Zimmertemperatur für Diamant 3,5, für Graphit 2,25 und für amorphe Kohle 1,4 bis 1,9. Die spezifischen Wärmen zeigen starke Unterschiede und zwar betragen sie bei Zimmertemperatur für Diamant 0,1128, für Graphit 0,1614 und für Kohle 0,204. Dies entspricht den Atomwärmen 1,35, 1,93 und 2,45. Das Dulong-Petitsche Gesetz ist also beim Kohlenstoff durchaus nicht erfüllt. Die Atomwärme wächst mit steigender Temperatur. Alle drei Modifikationen verbrennen mit Sauerstoff, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine verschiedene. Die Kohlensäureentwickelung beginnt beim Diamant bei 720°, beim Graphit bei 570° und bei der Holzkohle bei 200°. Auch die bei diesem Vorgang entwickelte Wärme ist verschieden. Aeltere Bestimmungen von Berthelot ergeben pro Grammatom beim Diamant 94,31, beim Graphit 94,81 und bei amorpher Kohle 97,65 Cal. Hiernach wäre die amorphe Kohle die energiereichste Kohlenstoffmodifikation. Sie würde in Graphit unter Entwickelung von 2,84 Cal, in Diamant unter Entwickelung von 3,34 Cal, und der Graphit in Diamant unter Entwickelung von 0,50 Cal übergehen. Für die relative Beständigkeit der drei Formen sind diese Zahlen neben den spezifischen Wärmen von Bedeutung. Sie werden jedoch nach neuen Untersuchungen von Roth zu modifizieren sein, der fand, daß Graphit dieselbe Verbrennungswärme wie Diamant hat, daß also die Umwandlungswärme dieser beiden Stoffe = 0 ist. Auf Grund der älteren Messungen geht unter Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems hervor, daß unterhalb 340° Diamant stabiler als Graphit ist, oberhalb dieser Temperatur aber gehen alle Kohlenstoffmodifikationen in Graphit über. Der letzte Vorgang wird besonders im elektrischen Ofen häufig beobachtet, der erste — wertvollere — die Herstellung des Diamanten bei tiefer Temperatur wegen der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffs dagegen nicht. Die Umwandlungstemperatur steigt aber mit wachsendem Druck. Sie kann durch starke Drucke bis zu den Temperaturen des flüssigen Eisens erhöht werden, bei denen auch nach Moissan durch starke plötzliche Abkühlung, bei denen der innere flüssige Kern unter einem Druck von ca. 10000 Atmosphären steht, kleine künstliche Diamanten entstehen können.

8a) Diamant. Die hauptsächlichsten Fundstellen des Diamanten sind Indien, Brasilien, der Ural und Australien und die 1867 entdeckten ausgedehnten Fundorte in Südafrika. Die Bedingungen, unter denen er entstanden ist, sind aber noch nicht aufgeklärt. Für das ursprüngliche Muttergestein, der amerikanischen Diamanten hält man den Itakolumit, ein schiefriger aus Quarz und Glimmer bestehendes Gestein, in dem man in Brasilien einige Kristallchen eingewachsen gefunden hat. Die Gewinnung des Diamanten geschieht durch Auswaschen aus dem ihn begleitenden Gestein. In 1000 kg Gangart befinden sich durchschnittlich nur 0,16 g Diamant. Das Gewicht wird gewöhnlich nach Karat berechnet = 0,2 g. Der Preis des Diamanten, der hauptsächlich als Schmuckstein Verwendung findet, ist natürlich von Größe, Reinheit und Farbe abhängig. Heute kostet ein guter als Brilliant geschliffener Stein etwa 400 Mk. pro Karat. Den Preis für größere Steine erhält man ungefähr, wenn man den Preis für ein Karat mit dem Quadrat seines Gewichtes multipliziert. Die Gesamtmenge der Diamanten, die seit ihrer Entdeckung bis 1899 auf-

gefunden worden sind, wird von Moissan auf etwa 17000 kg mit einem Wert von 2300000000 Mk. geschätzt. Der Diamant kristallisiert im regulären System in oktaedrischen und kubischen Formen. Häufig sind die Flächen gekrümmt.

Neben seiner Verwendung als Schmuckstein ist die technische Verwertung besonders der unreinen und schwarzen Modifikationen des Diamanten, des Karbonados, wichtig. Er wird wegen seiner Härte in Metallfassungen zum Schneiden und zum Schreiben auf Glas und in geeigneten Instrumenten zum Bohren sehr harten Gesteins verwendet.

Der Brechungsexponent des Diamanten ist einer der höchsten aller bekannter Körper. Diese Tatsache bedingt die Totalreflektion auch unter kleinen Winkeln auffallender Lichtstrahlen und verursacht so das Funkeln und das Farbenspiel der geschliffenen Diamanten. Der Brechungsexponent n beträgt für einige wichtige Wellenlängen bei 14°:

λ	313	361	441	467	480	508	533	589	643 $\mu\mu$
n	2.5254	2.4853	2.4478	2.4410	2.4370	2.4308	2.4253	2.4172	2.4100

Trotzdem der Diamant regulär kristallisiert zeigt er Doppelbrechung. Bei 2,62, 4,12, 7,42 μ sind Absorptionsstreifen beobachtet worden. Hierzu kommt noch die berechnete Eigenschwingung im Ultraviolett bei 0,12456 μ. Der Diamant fluoresziert und phosphoresziert stark. Unter dem Einfluß der Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen leuchtet er in hellem Licht. Es ist dies ein Mittel zur schnellen Erkennung echter Diamanten.

Der Diamant ist nächst dem Borkarbid der härteste bekannte Stoff. Er hat den Härtegrad 10 der Mohrschen Härteskala. Da er eine ausgesprochene Spaltbarkeit in der Richtung der Oktaederflächen hat, ist zum Glasschneiden nur eine natürliche Kristallkante zu verwenden, da er an künstlich angeschliffenen zerbrechen würde. — Das spezifische Gewicht liegt für die farblosen Arten in der Nähe von 3,5, die schwarzen haben eine etwas geringere Dichte. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist bei 40° $1{,}18.10^{-6}$, bei 50° $1{,}32.10^{-6}$. Die spezifische Wärme des Diamanten ist besonders deshalb sehr interessant, weil sie nach den neueren Untersuchungen von Nernst ein Beispiel dafür ist, daß schon bei gar nicht so niedrigen Temperaturen die Wärmekapazität und somit auch der Energieinhalt der festen Stoffe verschwindend klein wird. Für den Diamanten hört bei etwa 40° abs. der Temperaturbegriff praktisch auf. Die auf Grund der Quantentheorie abgeleitete Formel schließt sich den von Nernst und früheren Beobachtern gefundenen Werten gut an.

T	30	42	92	105	220	243	262	284	306	331	358	413	1169°
Cp	0,00	0,00	0,03	0,62	0,72	0,95	1.14	1.35	1.58	1.81	2.12	2.66	5.45

Aus dem Abfall der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur und aus den Beziehungen dieser Erscheinung mit den Atomschwingungen, die in der erwähnten Formel zum Ausdruck kommen, schließt Nernst, daß der Kohlenstoff im Diamant einatomig ist.

Das Problem künstliche Diamanten zu erzeugen hat von jeher die Chemiker beschäftigt. Die Erfolge sind bis jetzt gering und unsicher. Moissan verwendete die Tatsache, daß Schmiedeeisen beim Erstarren sein Volum verringert, während mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen sein Volum vergrößert. Durch Schmelzen eines schmiedeeisernen Zylinders, der innen Kohlenpulver enthielt und schnelles Abkühlen waren die Bedingungen zur Ausbildung enormer Drucke im Innern der Masse gegeben und in der Tat konnten mikroskopische Teilchen nach dem Auflösen des Eisens erhalten werden, die als Diamanten identifiziert werden konnten. Bei hohen Temperaturen wandelt sich Diamant in Graphit um. Näheres über den Diamant vgl. in dem Artikel „Schmucksteine".

8b) Graphit. Der Graphit ist in der Natur sehr verbreitet. Er findet sich häufig im kristallinen Schiefer. Auch findet man ihn nicht selten in größeren Massen rein mit blätteriger und strahliger Struktur. Die Fundstellen sind besonders Sibirien, Ceylon, Spanien, Borrowdale in England, und die Gegend von Passau, Böhmen, Mähren und Steiermark. Die geologischen Verhältnisse der Graphitlagerstätten sprechen dafür, daß aller Graphit organischen Ursprungs ist, und daß die primär vorhandene Kohle durch den Druck des auflastenden Gesteins in Graphit verwandelt worden ist. Der natürliche Graphit enthält meistens ziemlich beträchtliche Mengen von Verunreinigungen.

Die Verwendung des Graphits ist durch seine kristallographischen Eigenschaften begründet. Er kristallisiert aus geschmolzenem Eisen in Form sechsseitiger Blättchen, die dem monoklenen System angehören. Er spaltet sich leicht nach der Basis und läßt sich so leicht in kleine Schüppchen zerreiben. Hierauf beruht seine Verwendung in der Bleistiftfabrikation und als Schmiermittel, in Fällen, wo die Verwendung von Oelen ausgeschlossen ist. Die feinen Graphitteilchen schmiegen sich den Unebenheiten des Materials an und vermitteln durch ihre glatte Oberfläche ein leichteres Gleiten. Die gute Leitfähigkeit für die Elektrizität und seine Unangreifbarkeit machen ihn zu einem ausgezeichneten Elektrodenmaterial. Gefäße

aus Graphit lassen sich bei Luftabschluß bis zu den höchsten Temperaturen erhitzen.

Die Farbe des Graphits ist ein metallisches Grau ähnlich wie Blei. Häufig zeigt die Oberfläche starken Metallglanz. Er ist weich und biegsam und fließt unter starkem Druck wie eine Flüssigkeit. Die Dichte reinen Graphits ist 2,25. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist $7,86 . 10^{-6}$. Die Atomwärme fällt ebenso wie die des Diamanten stark mit sinkender Temperatur.

T abs.	87	194	223	262	284	334	411	915	1250°
Cp	0,49	1,33	1,37	1,73	1,93	2,39	3,03	5,33	5,60

Die elektrische Leitfähigkeit ist bei den am besten leitenden Proben ungefähr ein Drittel der Leitfähigkeit des Quecksilbers.

Alle Kohlenmodifikationen gehen bei hoher Temperatur in Graphit über. Hierauf beruht die künstliche Darstellung des Graphits im elektrischen Ofen nach dem Acheson-verfahren. Bei der Darstellung des Karborund (CSi) hatte sich gezeigt, daß bei zu starkem Erhitzen im Innern des Ofens Graphit gebildet war. Das primär entstandene Karbid hatte sich wieder zersetzt, und bei dieser Zersetzung hatte sich die Kohle als Graphit abgeschieden. Man setzt daher zu Beginn der elektrischen Erhitzung zu den Anthracitkohlen verunreinigende Zuschläge von Kalk, Magnesia und Eisenoxyden. Nach Beendigung des Erhitzen ist die ganze Seele des Ofens in Graphit umgewandelt, alle Verunreinigungen sind fortsublimiert und das Material ist sehr viel reiner als die primär angewandte Kohle. Der künstliche Graphit hat besonders nach starker Pressung alle Eigenschaften des natürlichen.

Chemisch verhält sich der Graphit etwas anders wie Diamant, da er bei der Oxydation durch Chlorate bei Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure in hochmolekulare grüne und gelbe unlösliche organische Massen übergeht, welche als Graphitsäure bezeichnet werden. Man kann durch diese Reaktion den Graphit von den anderen Kohlenarten unterscheiden. Außerdem zeigen einige Graphitsorten eine verschiedene Reaktion auf rauchende Salpetersäure. Während die Säure in der Kälte die Masse scheinbar unverändert läßt, bemerkt man bei nachfolgender Erhitzung ein Aufschwellen, das bei verschiedenen Proben verschieden stark ist. Der Unterschied steht offenbar mit physikalischen Verschiedenheiten, aber nicht mit chemischen in Zusammenhang.

8c) Amorphe Kohle. Unter diesem Namen werden alle Kohlenmodifikationen zusammengefaßt, die weder die Eigenschaften des Graphits noch die des Diamanten haben. Die natürlichen Kohlen sind als Uebergangszustände von der Substanz des Pflanzen- und Tierkörper bis zum reinen Kohlenstoff anzusehen. Sie sind durch langsame Zersetzung fossiler organischer Reste besonders von Pflanzen unter Wasser entstanden. Die natürlichen Kohlen werden je nach ihrem Gehalt an Kohlenstoff und ihrem entsprechenden Wert als Heizmaterial eingeteilt in Torf, Pechkohle, Braunkohle, Steinkohle.

1. Torf, das wenigst gute Brennmaterial. Er ist nicht fossilen Ursprungs, sondern bildet sich durch Zersetzung der verschiedensten Pflanzen bei Gegenwart von Wasser. Der Wassergehalt eines frischen Torfes ist sehr hoch, getrocknet enthält er noch meistens 15 bis 20% Wasser. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz eines bayrischen Torfes ist: 55,6% C, 5,87% H, 32,7% O, 0,85% N, 4,98% Asche. Er wird vorwiegend am Fundort verwertet. Seine nützliche Verwendung in der Torfstreu beruht auf den adsorbierenden Eigenschaften der Kohle.

2. Die Pechkohle, welche einen C-Gehalt von höchstens 75% hat, ist schwarz, mit muscheligem Bruch und wird zu Schmucksachen (Jet) verwendet.

3. Die Braunkohlen sind in der Verkohlung noch nicht so weit fortgeschritten wie die Steinkohlen. Sie haben eine braune Farbe und lassen, besonders die Lignite, noch deutlich die Holzstruktur erkennen. Bei der Destillation liefern die Braunkohlen und Pechkohlen Paraffine und flüssige Brennstoffe.

4. Die Steinkohle ist die wichtigste und wertvollste Form der natürlichen Kohlen. Man teilt sie in folgender Weise ein:

a) Anthracitkohlen mit einem Gehalt von 93 bis 95% C. Sie brennen ohne Flamme und Rauch. Ihre Entzündungstemperatur liegt bei etwa 800°. Sie bilden die reinste Form der Steinkohlen.

b) Magere Kohlen mit 90 bis 93% C brennen mit kurzer Flamme und sind ein gutes Heizmaterial.

c) Fette Kohlen mit 80 bis 90% C. Es sind dies diejenigen Kohlen, die besonders bei der Destillation zur Gewinnung des Leuchtgases und der teerigen und flüssigen Destillationsprodukte von großem Wert sind. Sie schmelzen und blähen sich im Feuer auf und hinterlassen einen gut zusammenhaftenden Koks. Sie brennen mit langer Flamme. Ihr Heizwert ist ziemlich bedeutend.

d) Trockene Kohlen mit 75 bis 80% C liefern bei der Verbrennung eine große Flamme und viel Rauch. Bei der Destillation entsteht viel nicht gut leuchtendes Gas.

Nur die Steinkohlen mit einem Gehalt von etwa 84% C scheinen Stoffe mit einer definierten Zusammensetzung zu sein, wie aus Versuchen, die Kohlenbildung künstlich nachzuahmen, hervorgeht. Es scheint demnach hier ein Gleichgewichtszustand erreicht zu sein. Durch starken Druck

kann sich der Kohlenstoff unter Anthracitbildung anreichern. Da Zwischenstufen vorkommen, ist die Zusammensetzung der Kohlen je nach dem Fundort verschieden. Eine Saarsteinkohle enthielt z. B. 83,63% C, 5,19% H, 0,60% N, 9,09% O, 1,52% Asche.

Da die Steinkohlen sich erst in geologischen Epochen gebildet haben (auf Grund künstlicher Nachbildungsversuche wird die Zeit auf einige Millionen Jahre geschätzt), sind die zurzeit vorliegenden Lager begrenzt und nicht in absehbarer Zeit zu ergänzen. Es erhebt sich daher die wichtige Frage wie lange der Kohlenvorrat der Erde, der für unsere ganze Kultur von einschneidender Bedeutung ist, noch reicht. Nach Schätzungen, die natürlich nur mit den bis jetzt bekannten Kohlenlagern und einer ähnlichen Zunahme des Verbrauchs rechnen können, wie er bis jetzt beobachtet worden ist, werden die Steinkohlenlager der heutigen Kulturländer nach 200 bis 300 Jahren erschöpft sein. Neuere Schätzungen ergeben für Deutschland allein einen Vorrat von ca. 400 Milliarden Tonnen. Diese sind jedoch in den verschiedenen Kohlendistrikten verschieden verteilt und wachsen z. B. in Westfalen mit zunehmender Tiefe, während sie in Oberschlesien mit der Tiefe abnehmen. Nach diesen Schätzungen braucht man auch bei vorsichtigster Beurteilung in Deutschland noch für manche Jahrhunderte keinerlei Befürchtungen hegen, daß die Möglichkeit der Versorgung mit einheimischen Steinkohlen in Frage gestellt wird.

Der Verkohlungsprozeß, der in der Natur bei gewöhnlicher Temperatur in geologischen Zeiträumen stattfindet, kann durch Erwärmen künstlich bedeutend beschleunigt werden. Die so hergestellten künstlichen Kohlenarten finden mannigfache Verwendung.

1. Die Holzkohle wird durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß dargestellt. Es geschieht dies entweder im Walde selbst in Meilern oder in geschlossenen Retorten, besonders wenn man die Destillationsprodukte des Holzes, den Holzessig gewinnen will. Die Holzkohle behält die Gestalt des Holzes. Da die Kohle sehr porös ist und viel Gasraum enthält, macht sie den Eindruck einer sehr leichten Substanz. Sie ist die reaktionsfähigste Form der Kohle, besonders Gasen gegenüber. Sie wird in vielen technischen Betrieben verwendet.

2. Bei der Destillation der Steinkohle unter Luftabschluß entstehen Gase, Teer und wässerige Produkte, welche sich verflüchtigen, während in den Retorten ein kohlenstoffreicheres Produkt, der Koks, zurückbleibt. Die Verkokung der Kohlen geschieht in großen besonderen Oefen, da der Koks besonders für metallurgische Zwecke fast ausschließlich anstatt der Steinkohlen Verwendung findet. Bei diesem Vorgang findet eine Anreicherung des Produktes an Kohlenstoff statt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	C	H	O	N	S	Asche	Wasser
Vor der Verkokung:	58,44	3,75	5,99	1,08	1,92	10,05	18,77%
Nach der Verkokung:	75,1	0,49	2,39	0,58	2,63	19,77	—

3. Neben dem Koks scheidet sich in den Retorten an den Wänden Kohlenstoff in fester Form und dichten Massen ab, die den Namen Retorten- oder Gaskohle erhalten haben. Diese Modifikation entsteht, durch Zersetzung der gasförmigen Destillationsprodukte an den heißen Wänden der Retorte. Sie ist ziemlich rein, enthält nur ca. 3% Asche und unterscheidet sich dadurch von den anderen Modifikationen der amorphen Kohle, daß sie sehr hart, daher schwer zu bearbeiten ist, und die Elektrizität gut leitet. Die Dichte ist 2 und in ihren ganzen Eigenschaften nähert sie sich dem Graphit.

4. Ruß nennt man diejenige Kohle, die sich aus leuchtenden Flammen abscheidet, wenn man sie durch einen kalten Gegenstand abkühlt. Es ist dies der Kohlenstoff, der sich aus kohlenstoffreichen Gasen durch die Hitze der Verbrennung abscheidet, dabei ins Glühen gerät und so die Leuchtkraft der Flammen bedingt. Technisch stellt man den Ruß, der unter anderem als Malerfarbe Verwendung findet, aus aromatische Verbindungen wie Naphthalin oder durch Zersetzung von Acetylen dar.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der amorphen Kohlen sind naturgemäß sehr verschieden. Wenn man nur die Formen, die als praktisch reiner Kohlenstoff aufzufassen sind, betrachtet, so findet man, daß ihre Dichte mit der Temperatur wächst bei der sie sich gebildet haben. In gleicher Weise nimmt die Langsamkeit zu, mit der sie in chemische Reaktion eintreten.

In der folgenden Tabelle ist die Entzündungstemperatur mit der Dichte zusammengestellt:

	Holzkohle	Lampenruß	Zuckerkohle	Retortenkohle
Dichte	1,45—1,7	1,78	1,8	1,9—2
Entzündungstemperatur	ca. 300°	370°	ca. 450°	hoch

Die spezifische Wärme der Holzkohle bei verschiedenen Temperaturen ist:

bei	435°	728°	925	1050	1197	1297°
s	0,200	0,328	0,358	0,362	0,378	0,381

Bei den anderen Modifikationen der amorphen Kohle hat die spezifische Wärme natürlich andere Werte und zwar ist sie bei den dichteren Arten kleiner.

Für Elektroden und Gefäße wird besonders Retortenkohle verwendet. Da sie in ihrer ursprünglichen Form zu hart ist, um direkt verarbeitet werden zu können, wird sie gepulvert mit Teer zu einer plastischen Masse verarbeitet, geformt und längere Zeit auf 1200 bis 1400° erhitzt.

9. Kohlenstoff und Wasserstoff 9a) Allgemeines und Stabilität der Kohlenwasserstoffe. In den Verbindungen mit Wasserstoff zeigt sich am deutlichsten die schon erwähnte Eigenschaft des Kohlenstoffs sich mit gleichartigen Atomen zu langen Ketten zu verbinden. Es sollen hier nur einige allgemeine Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe besprochen werden, spezieller die niedrigsten Glieder Methan, Aethylen und Acetylen. Die Kohlenwasserstoffe, die sich vom Methan durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Methylgruppe CH_3 ableiten, haben allgemein die Zusammensetzung C_nH_{2n+2} und heißen gesättigte Kohlenwasserstoffe. Wenn die einzelnen Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette angeordnet sind, nennt man sie normal, z. B. normales Butan CH_3-CH_2-CH_2-CH_3, wenn die Kette verzweigt ist, wird zum Namen der Zusatz Iso- gefügt, Isobutan CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3. Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe enthalten zwei Kohlenstoffatome, die durch eine doppelte Bindung verkettet sind $H_2C = CH_2$. Sie haben allgemein die Formel C_nH_{2n} und werden als ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet, weil durch Addition von H_2 an der doppelten Bindung die gesättigten entstehen können. Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe haben allgemein die Zusammensetzung C_nH_{2n-2} und enthalten eine dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen: $CH \equiv CH$. Sie gehen durch Aufnahme von zwei Wasserstoffmolekülen in die gesättigten Kohlenwasserstoffe über. Außer zu offenen Ketten können sich auch die Kohlenstoffatome zu ringförmigen Gebilden verketten, unter denen das Benzol der bekannteste Stoff ist. Die Winkel, in denen die Valenzen des Kohlenstoffs nach dem Tetraedermodell zueinander stehen, begünstigen besonders die Bildung von 5- und 6 gliedrigen Ringen. Ueber die Stabilität der verschiedenen Kohlenwasserstoffe kann man sich ein Bild verschaffen, wenn man annimmt, daß alle durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet werden können. Die Vereinigung hört bei Erreichung eines Gleichgewichtszustandes auf, der einen bestimmten Partialdruck des Wasserstoffs entspricht. Durch Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems ergibt sich nun, daß der Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs bei der Entstehung des Methans am geringsten ist, daß also bei Gegenwart von Kohle alle anderen Kohlenwasserstoffe in Methan und Kohlenstoff übergehen. Es steht dies mit der Bildung immer kohlenstoffreicherer Kohlen aus den Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden pflanzlichen und tierischen Stoffen in geologischen Zeiträumen im Einklang und erklärt gleichfalls das Auftreten des natürlichen Gruben- und Sumpfgases Methan.

9b) Das Methan CH_4 ist der einfachste Kohlenwasserstoff. Es kommt in der Natur als Sumpfgas im Schlamm der Teiche und Sümpfe vor, als schlagende Wetter oder Grubengas in den Steinkohlenbergwerken und an mehreren Orten strömt es aus Erdspalten. Die Ursache des natürlichen Vorkommens ist vor allen Dingen ein Fäulnisprozeß organischer Stoffe, besonders der Zellulose, welcher in hervorragendem Maße durch die Schlammfermente ausgelöst wird. Der chemische Vorgang bei der Zersetzung der Zellulose ist wahrscheinlich



$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3\ CH_3 + 3\ CO_2.$$

Die Gegenwart des Grubengases in den Kohlenbergwerken bildet eine stete Gefahr für den Betrieb. Eine Probe enthielt 95,48% Methan. Das aus den Spalten ausströmende Gas mischt sich mit der Luft und kann ja nach dem Mischungsverhältnis explosive oder nichtexplosive Gasgemische geben. Bei Gegenwart von ca. 6% und mehr Grubengas ist das Arbeiten in den Gruben gefährlich Es müssen dann sehr gute Sicherheitslampen verwendet werden. Die Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff führt besonders bei relativ niederen Temperaturen zu besserer Ausbeute als bei hohen, da das Gleichgewicht sich mit wachsender Temperatur zugunsten der Zersetzungsprodukte verschiebt. Die allgemeine Gleichung für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur lautet:

$$\log K = \frac{4050}{T} - 3{,}027 \log T - 0{,}0006424\ T + 4{,}617.$$

Daraus ergibt sich bei	300°	400°	500°	6000°	300°	800°	im Gleichgewicht
Prozent CH_4	96,90	86,16	62,53	31,68	11,07	4,41	
Prozent H_2	3,10	13,84	37,47	68,32	88,93	95,59	

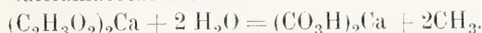
Die direkte Synthese verläuft nur bei Anwendung von metallischen Ni oder Co als Katalysator mit meßbarer Geschwindigkeit.

Durch direkte Reduktion des Kohlenoxyds erhält man nach der Methode von Sabatier und Senderens Methan und Wasser:



$$CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O$$

Auch bei der Reduktion anderer kohlenstoffhaltiger Stoffe entsteht Methan. Durch Hydrolyse unter Mitwirkung von Fäulnisbakterien entsteht nicht nur aus Zellulose, sondern auch aus einfacheren Stoffen, z. B. Calciumacetat Methan



$$(C_2H_3O_2)_2Ca + 2\ H_2O = (CO_3H)_2Ca + 2CH_3.$$

Durch das Licht wird Aceton nach folgender Gleichung hydrolysiert.



$$CH_3COCH_3 + H_2O = CH_4 + CH_3COOH.$$

Die Bildung von Methan durch Zersetzung einiger Karbide ist schon erwähnt, ebenso geben metallorganische Verbindungen nach folgendem Schema den Kohlenwasserstoff



$$Zn(CH_3)_2 + H_2O = 2\ CH_4 + ZnO$$

Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, das bei Atmosphärendruck erst bei 164° flüssig wird. Unter 80 mm Druck wird das Methan fest und bildet bei weiterer Verminderung des Druckes eine schneeartige Masse. Die kritischen Daten sind: t_k = —81,8, p_k = 54,9 Atmosphären. Die chemische Konstante nach Nernst ist 2,5.

Die Dichte des Gases ist bei 0° 0,5576. 1 Liter wiegt unter Normalbedingungen 0,7260 g. Die mittlere spezifische Wärme ist zwischen 18 und 208° 0,5930. Die Verbrennungswärme ist + 211900 cal, woraus sich die Bildungswärme (C: Diamant) = + 21750 cal berechnet. Methan wird etwas von Wasser gelöst und zwar beträgt der Absorptionskoeffizient bei 0° 0,05563, bei 20° 0,03308 und bei 50° 0,02134.

Bei hoher Temperatur zersetzt sich Methan in seine Bestandteile. Die gleiche Zersetzung findet durch den elektrischen Funken statt. Mit Sauerstoff vereinigt es sich unter Bildung von Kohledioxyd und Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Reaktion nur unter Einwirkung der elektrischen Entladung statt. Mit Ozon entsteht langsam Formaldehyd und Ameisensäure. Bei Gegenwart von Katalysatoren, wie fein verteilte Platinmetalle und Gold findet die Verbrennung von etwa 400° an statt. Die Bedingungen für die explosive Vereinigung von Methan mit Sauerstoff sind besonders im Hinblick auf die Schlagwettergefahr von Wichtigkeit. Die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion in Röhren hat ein Maximum bei einem Gehalt von 12,2% Methan im Luftgemisch. Zur Sicherung gegen die Explosionsgefahr bedienen sich die Bergleute in nicht elektrisch erleuchteten Kohlengruben der von Davy erfundenen Sicherheitslampe. Sie besteht aus einer gewöhnlichen Oellampe, die von einem feinmaschigen Drahtgeflecht umgeben ist. Bei Gegenwart schlagender Wetter finden innerhalb des Drahtgeflechts Explosionen statt. Diese pflanzen sich jedoch nicht nach außen fort. Schon bei geringem Methangehalt der Grubenluft deutet eine blaue Aureole um die Flamme der Sicherheitslampe auf die Schlagwettergefahr hin. Noch sicherer und ungefährlicher werden Schlagwetter durch einen akustischen Alarmapparat, die Grubenpfeife, angezeigt. Diese wird mit der bei Gegenwart von Methan spezifisch leichteren Grubenluft angeblasen und ergibt dann einen anderen Ton als eine gleichzeitig mit reiner Luft angeblasenen Pfeife. Deutlich hörbare Schwebungen zeigen die Gefahr an.

Ebenso wie mit Sauerstoff gibt Methan auch mit Stickoxyd ein explosives Gemenge. Chlor wirkt auf Methan und die homologen Kohlenwasserstoffe substituierend ein unter Chlorwasserstoffbildung. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur im Licht mit merklicher Geschwindigkeit. Im Sonnenlicht sogar explosionsartig.

Methan gibt keine charakteristischen Reaktionen. Es wird quantitativ durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmt. Die gebildete Menge Kohlendioxyd und Wasser wird entweder gasvolumetrisch oder gewichtsanalytisch ermittelt.

Aethylen kommt in der Natur nicht vor. Es entsteht durch Austritt von einem Wasserstoffmolekül aus Aethan $CH_3—CH_3 = C_2H_4 + H_2$. Diese Reaktion tritt aber erst bei erhöhter Temperatur ein. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man so verfahren, daß man den Substitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe, den Alkoholen, den mono- und disubstituierten Halogenderivaten, und den Säureestern Gelegenheit gibt, Wasser, Halogen, Säuren abzuspalten. Um den Alkoholen Wasser zu entziehen bedient man sich des Chlorzinks, des Phosphorpentoxyds und der konzentrierten Schwefelsäure.

Das Aethylen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches sich bei 0° und 40,2 Atmosphären zur Flüssigkeit kondensieren läßt. Es erstarrt bei —181,4° zu einer kristallinischen Masse. Bei Atmosphärendruck ist der Siedepunkt —103°, bei niederen Drucken viel tiefer. Verflüssigtes Aethylen, das unter vermindertem Druck siedet, ist daher zur Erzeugung tiefer Temperaturen geeignet. Die kritische Temperatur ist + 10°, der kritische Druck 51,7 Atmosphären. Die chemische Konstante ist = 2,8. Die Dichte des C_2H_4 ist unter Normalbedingungen = 0,9852. 1 Liter Aethylen wiegt 1,2520 g. Die spezifische Wärme beträgt zwischen 10 und 220° 0,4040. Die Verbrennungswärme 333300 cal und die Bildungswärme —7200 cal.

Der Absorptionskoeffizient des Aethylens durch Wasser ist bei 0° 0.226, bei 15° 0.139 und bei 30° 0,098.

Die Zersetzung des Aethylens in seine Bestandteile findet nicht so glatt statt, wie beim Methan. Als ungesättigter Körper polymerisiert es sich leicht bei erhöhter Temperatur. Beim Durchleiten durch eine rotglühendes Rohr entsteht neben Kohlenstoff und Wasserstoff CH_4, C_2H_6, C_3H_3, C_4H_3, C_4H_6, Benzol, Naphthalin und Antracen. Der leichte Zerfall des Aethylens in der Hitze in andere Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff ist die Ursache für die stark leuchtende Flamme bei der Verbrennung. Die fein verteilte fest ausgeschiedene Kohle wird durch die Temperatur der brennenden Gase zum intensiven Glühen gebracht. Bei Gegenwart der genügenden Menge Sauerstoff erfolgt die Verbrennung des Aethylens explosionsartig. — Als ungesättigte Verbindung geht das Aethylen unter Wasserstoffaufnahme leicht in Aethan über. Mit den Halogenen verbindet es sich sehr leicht unter Wärmeentwickelung. Der Uebergang des Gases in eine schwere Flüssigkeit mit Brom hat ihm den Namen „ölbildendes Gas" eingetragen. Mit anorganischen Schwermetallsalzen (Fe, Hg, Pt, Ir) verbindet sich Aethylen zu komplexen Doppelverbindungen.

Aethylen unterscheidet sich dadurch von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, daß es von rauchender Schwefelsäure rasch absorbiert wird. Hierauf ist auch die gasvolumetrische Bestimmung begründet.

A c e t y l e n. Das Acetylen ist der einfachste Vertreter der Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n-2}. Es hat die Formel C_2H_2 und die Konstitution $HC \equiv CH$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr unbeständig und kommt daher in der Natur nicht frei vor. Als endothermische Verbindung wird jedoch seine Beständigkeit mit steigender Temperatur immer größer und man kann das Gas daher bei den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens durch Ueberleiten von Wasserstoff über Kohle erhalten. Außerdem entsteht es bei der Zersetzung organischer Stoffe, wie Alkohol in glühenden Röhren und bei der Einwirkung des elektrischen Funken auf andere Kohlenwasserstoffe. Acetylen bildet sich außerdem bei der unvollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Daher tritt beim Zurückschlagen eines Bunsenbrenners der Geruch von Acetylen auf. Es bildet sich durch Entziehung von Halogen oder Halogenwasserstoffsäuren aus Halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen. Die wichtigste heute ausschließlich benutzte Darstellungsmethode des Acetylens ist die Zersetzung des Calciumkarbids durch Wasser.



$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$$

Hierzu wird das in elektrischen Oefen technisch gewonnene Calciumkarbid in geeigneten Generatoren durch einen je nach dem Verbrauch des Gases geregelten Wasserzufluß zersetzt. Ein Aufbewahren und Komprimieren des Gases ist wegen der Explosionsgefahr nicht möglich und gesetzlich verboten.

Die Hauptverwendung des Acetylens in der Technik ist durch die hohe Leuchtkraft seiner Flamme bedingt. Wenn das Gas aus einem weiten Rohr austretend brennt, entsteht eine große stark rußende Flamme und die Brenneröffnung bedeckt sich mit Kohle. Durch geeignete Brenner läßt sich dieser Uebelstand vermeiden. Dieselben sind so konstruiert, daß mehrere Gasstrahlen mit großer Geschwindigkeit aus engen Brenneröffnungen gegeneinander strömen und sich bei der Vereinigung hemmen. An dieser Stelle entsteht bei der Entzündung eine breite ruhige Flamme des in ausreichender Weise mit Luft gemischten Gases, das wegen der großen Strömungsgeschwindigkeit nicht nach der Brenneröffnung zurückschlagen kann, welche daher nicht durch Kohle verstopft wird. Die Eigentümlichkeit der Herstellung des Gases macht die Verwendung für kleine Anlagen in einzeln stehenden Häusern und für transportable Gasbeleuchtung in Fahrzeuglaternen besonders geeignet.

Acetylen ist im reinen Zustand ein farbloses und geruchloses Gas, welches sich bei 0° schon unter 26 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit kondensieren läßt. Beim Schmelzpunkt —81° ist der Dampfdruck 1,25 Atmosphären, so daß bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nur festes Acetylen beständig ist. Sublimationstemperatur —82,5°. Acetylen, Kohlendioxyd und Siliciumfluorid sind die einzigen Verbindungen mit dieser Eigenschaft. Beim Acetylen liegen die beiden Punkte so nahe beieinander, daß man in einem Rohr mit festem C_2H_2 dieses durch Verschließen mit dem Finger schmelzen und durch Wiederöffnen erstarren lassen kann. Die kritische Temperatur ist +36,5° und der kritische Druck 61,6 Atmosphären. Die chemische Konstante nach N e r n s t ist 3,2. Die Dichte des Acetylens ist unter Normalbedingungen 0,92. 1 Liter des Gases wiegt 1,1620. Die spezifische Wärme des flüssigen Acetylens hat bei —75° den außerordentlich hohen Wert 1,05. Der Ausdruck $k = \frac{c_p}{c_v}$ für das Gas ist 1.26. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt für flüssiges Acetylen 5080 cal und für festes 5490 cal. Die Schmelzwärme ergibt sich daher aus der Differenz dieser beiden Werte = 410 cal, während direkt 910 cal beobachtet wurden. Die Verbrennungswärme beträgt nach T h o m s o n 310000 cal, woraus sich die Bildungswärme —48200 cal berechnet. — Acetylen wird von Wasser ziemlich reichlich aufgenommen. Der Absorptions koeffizient ist bei 0° 1,73, bei 10° 1,31, bei 20 1,03, bei 30° 0,84. Von organischen Lösungsmitteln

wird Acetylen sehr viel stärker gelöst als von Wasser. Aceton löst bei gewöhnlichem Druck bei 15° das 25fache seines Volumens an Acetylen und bei 12 Atmosphären das 300fache. Bei —80° wird das 2000 bis 2500fache seines Volumens aufgenommen, das sich dabei um das 4 bis 5fache vergrößert. In einer Acetonlösung lassen sich 120 g CH_2 im Liter sicher aufbewahren.

Mit der Tatsache, daß Acetylen eine endothermische Verbindung ist, steht seine Zersetzlichkeit bei tiefer Temperatur, die sich bis zur Explosion steigern kann, im Einklang. Die Gefahr wird durch Vergrößerung des Druckes verstärkt. Bei gewöhnlichem Druck ist das Gas weder durch eine Flamme noch durch Knallquecksilber zur Explosion zu bringen. In einer geschlossenen Stahlbombe genügt für die letzte Zündungsart schon ein Ueberdruck von 17 cm Hg. In engen Röhren und in Gemischen mit anderen Gasen ist die Explosionsdruckgrenze höher. Bei der Zersetzung scheidet sich der Kohlenstoff in einer sehr fein verteilten Form als Ruß ab. Acetylen hat die Eigenschaft sich zu höher molekularen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren. Hierbei können besonders bei höheren Temperaturen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Styrol, Naphthalin und Reten nachgewiesen werden.

Wasserstoff und die Halogene werden von dem Acetylen als ungesättigter Verbindung leicht unter Bildung der entsprechenden Verbindungen addiert. Wasser wird unter Bildung von Methylalkohol angelagert.

Die Flamme, welche Acetylen bei der Verbrennung liefert, ist besonders hellweiß und das Licht enthält mehr blaue und violette Strahlen als das gewöhnliche Leuchtgas. Die Temperatur der Acetylenflamme ist nach thermoelektrischen Messungen etwa 1900°, während die optischen Messungen 2900° ergaben. Die Flamme wird bei Ersatz der Luft durch Sauerstoff bedeutend heißer und mit einem Acetylensauerstoffgebläse können außerordentlich hohe Temperaturen erhalten werden. Auf Grund chemischer Temperaturbestimmungen wurden dafür 2700° berechnet. Die Intensität der Acetylenflamme steht mit der hohen Verbrennungswärme und der feinen Verteilung des glühenden Kohlenstoffs im Zusammenhang. Sie ist bei gleichem Gasverbrauch 20 mal größer als bei einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme und 6 mal größer als bei Gasglühlicht. Von der Gesamtstrahlungsenergie der Flamme werden 10,5% in Form von Licht verwertet und von der gesamten Verbrennungsenergie 2,36%, die Lichtausbeute ist also eine sehr gute. Die Entzündungstemperatur explosiver Acetylenluftgemenge liegt bei ca. 510°.

Die Reduktionsenergie des Acetylens ist sehr groß. So wird bei Entzündung eines Gemisches von Acetylen mit Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd freier Kohlenstoff und Wasser gebildet. Hiermit steht es im Zusammenhang, daß Acetylen durch Oxydationsmittel momentan oxydiert wird. So entsteht mit Permanganat Oxalsäure und Kohlensäure.

Das Acetylen kann in wässeriger Lösung als schwache Säure aufgefaßt werden und die Karbide, die sich beim Einleiten des Gases in Metallsalzlösungen bilden als Salze dieser Säure. Es liefern unlösliche Niederschläge in sauerer Lösung: Gold und Osmiumsalze (als Metall), Palladium, Silber und Quecksilbersalze (als Karbide), in ammoniakalischer Lösung die Salze des Silbers und Kupfers. Letztere fallen als explosive Niederschläge. Keine Fällungen geben die Salze der Thalliums, Cadimum, Platin, Iridium, Rhodium und in alkalischer Lösung Blei.

Der empfindlichste Nachweis ist die Entstehung eines roten Niederschlags mit Cuprosalzlösungen. Zur quantitativen Bestimmung löst man diesen in Säuren und bestimmt das Kupfer.

9c) Leuchtgas. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhält man verschiedene flüssige und gasförmige Produkte, während Koks und Retortenkohle zurückbleiben. Die Gase, welche aus einem Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen bestehen. werden unter dem Namen Leuchtgas zusammengefaßt. Die weniger flüchtigen Anteile, welche sich bei Kühlung in Vorlagen verdichten, sind der Steinkohlenteer und das Gaswasser. Der Steinkohlenteer ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten, unter denen besonders die aromatischen Verbindungen vorherrschen. Er ist für die chemische Industrie der organischen Substanzen von der größten Bedeutung. Das Gaswasser ist im wesentlichen als eine wässerige Lösung von Ammoniumsalzen zu betrachten und bildet die Hauptquelle für diese und Ammoniak.

Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist je nach der Art der Kohlen und der Temperatur bei der Destillation eine verschiedene. Die Hauptbestandteile eines guten Leuchtgases sind 49 Vol Prozent Wasserstoff, 34% Methan, 8% Kohlenoxyd, 4% schwere Kohlenwasserstoffe, 1% Kohlendioxyd und 4% Stickstoff.

Die moderne Leuchtgasfabrikation geschieht durch Destillation der Kohlen in zylindrischer Schamottenretorten, die zu 5 bis 9 Stück in einen gemeinsamen Ofen eingemauert sind. Zum Heizen dient Generator- oder Wassergas, welches in einem neben oder unter den Retortenöfen befindlichen Gaserzeuger aus einem Teil

des gewonnenen Koks hergestellt wird. Um die wertvollen schweren Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig zu gewinnen, werden die Gaseaus den Retorten schnell abgesaugt. Trotzdem findet durch ihre Zersetzung an den Wänden eine starke Abscheidung von Retortenkohle statt. Aus den Retorten gelangt das Gas in Kondensatoren, in denen durch Luft oder Wasserkühlung der Teer kondensiert wird. Dann wird in Wäschern und Skrubbern durch Einspritzen von Wasser Ammoniak, Kohlensäure, etwas Schwefel-, Cyan- und Rhodanwasserstoff niedergeschlagen. Zur trockenen Reinigung streicht jetzt das Gas über in eisernen Kästen befindliche Lamingsche oder Luxsche Masse, welche durch ihren Eisengehalt den Schwefelwasserstoff zurückhält und Ammoniak und Blausäure zersetzt. Etwa noch vorhandener Schwefelkohlenstoff wird durch gelöschten Kalk zurückgehalten. Das Aufsammeln des Leuchtgases geschieht in großen Glocken, Gasometern von 10000 bis 100000 cbm Inhalt, die über Wasser schwimmen.

Das Leuchtgas wird besonders zur Beleuchtung verwendet. Die Lichtemission wird durch das Glühen der aus den schweren Kohlenwasserstoffen abgeschiedenen Kohleteilchen bewirkt. Die Farbe der Flamme ist gelblich. Es findet eine Verbesserung der Lichtausbeute statt, wenn man von einfachen Lochbrennern zu Schnittbrennern, in denen die Flamme fächerförmig ausgebreitet wird und zu dem in einem Zylinder brennenden Argandbrenner übergeht. In diesem brennt das Gas aus vielen in einem Kreis angeordneten Löchern. Ein anderer Weg, eine heller leuchtende Flamme zu erhalten, besteht in einer Karburierung des Gases durch Ueberleiten über Benzol oder Zumischen von Acetylen. Erst durch die Erfindung des Gasglühlichtes wurde die Lichtausbeute des Leuchtgases bei gleichem Gasverbrauch gegen die offene Gasflamme um das 10-fache gesteigert. Besonders durch die Konstruktion des hängenden Glühlichtes, welches nach unten keinerlei Schatten des Brenners wirft, konnte die Gasbeleuchtung mit Erfolg in Konkurrenz mit der elektrischen Beleuchtung treten. Zur Verwendung in Gasglühlichtbrennern, muß das Leuchtgas entleuchtet werden, die Gegenwart von schweren kohleabscheidenden Kohlenwasserstoffen ist also nicht günstig. Für diese Zwecke können aber auch andere billigere oder unter Umständen bequemere Brennstoffe, wie Wassergas, Generatorgas, und die vergasten flüssigen Brennstoffe Spiritus und Petroleum verwendet werden. In der folgenden Tabelle sind einige Lichtquellen zum Vergleich zusammengestellt:

Lichtquelle	Kerzenstärke	1 Kerzenstunde verbraucht	1 Kerzenstunde kostet	1 Brennstunde kostet
Leuchtgas Schnittbrenner	20	13,3 L. Gas	0,21 PS.	4,2 PS.
„ Argandbrenner	20	10,0 „	0,16 „	3,2 „
„ Regenerativbrenner	110	3,7 „	0,06 „	6,5 „
„ gew. Auerlicht	80	1,5 „	0,024 „	1,9 „
„ häng. Auerlicht	80	1,1 „	0,018 „	1,5 „
Spiritusglühlicht	60	25 Spiritus	0,07 „	4,3 „
Acetylenlicht	25	0,1 L. C_2H_2	0,11 „	2,7 „
Petroleumlicht	25	33 Petr.	0,07 „	1,8 „
elektr. Kohlenfadenglühlampe	25	3,2 Watt	0,13 „	3,1 „
Wolframlampe	50	1,1 „	0,05 „	2,2 „
Bogenlicht	1500	0,3 „	0,012 „	18

Außer zur Beleuchtung wird das Leuchtgas zur Heizung und durch seine Fähigkeit mit Luft explosive Gemische zu bilden, in den Gasmaschinen zur Kraftgewinnung verwendet (vgl. auch den Artikel „Leuchtgas“).

9d) Flamme. Wenn eine chemische Reaktion zwischen gasförmigen Stoffen schnell unter starker Wärmeentwicklung und Lichtemission vor sich geht, so nennt man diese Erscheinung eine Flamme. Die bei dieser Definition ausgesprochene Beschränkung auf gasförmige reagierende Stoffe ist wichtig, denn ein fester Körper, der mit einem anderen unter starker Wärmeentwickelung reagiert, kann ins Glühen geraten, eine Flammenerscheinung tritt jedoch dabei nicht auf. Beispiele für derartige Glüherscheinungen sind die Verbrennung der festen Kohle zu Kohlenoxyd und die Vereinigung fein verteilten Antimons mit Chlor. Beispiele für wahre Flammen sind die Verbrennungen der gasförmigen Brennstoffe und die Vereinigung von Fluor mit Wasserstoff. Wenn scheinbar feste Stoffe mit Flamme verbrennen, so hat dies stets seinen Grund darin, daß intermediär sich gas- oder dampfförmige Produkte bilden, welche dann unter Flammenerscheinung reagieren. So entstehen die bei der Verbrennung der Kohle auftretenden blauen Flammen durch die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd. Die Verbrennung des Schwefels, Phosphors, Magnesiums entspricht der Reaktion zwischen Sauerstoff und den entsprechenden Dämpfen,

die durch die Reaktionswärme des einmal durch die Entzündung eingeleiteten Vorgangs stets nachgeliefert werde. In dem Dochte der Kerzen erfolgt die Gaserzeugung und die Verbrennung gleichzeitig.

Wenn Leuchtgas aus einer kreisförmigen Oeffnung verbrennt, so besteht die Flamme aus drei deutlich voneinander getrennten Zonen. Im Innern befindet sich ein dunkler Kern, in dem die Gase wegen Sauerstoffmangel zum größten Teil unverändert vorhanden sind. Diesen umgibt ein leuchtender Kegelmantel, in welche die partielle Vereinigung der Gase vor sich geht. In diesem Teil findet die Zersetzung der ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffe unter Abscheidung von festem Kohlenstoff durch die Hitze der Verbrennung statt. Der Kohlenstoff gerät ins Glühen und bewirkt das Leuchten der Flamme. In einem äußeren schwach leuchtenden Kegelmantel findet schließlich die vollständige Verbrennung zu Kohlendioxyd statt. Zur Verwendung in den Glasgühlichtbrennern, bei denen die Strahlungsübertragung nicht durch das Glühen des festen Kohlenstoffs, sondern durch die viel ökonomischer wirkenden Gemische von Thoroxyd mit geringen Mengen Ceroxyd geschieht, ist es wichtig, die Flamme nichtleuchtend zu machen. Damit ist gleichzeitig ein Gewinn an Wärmeenergie verbunden, der sonst durch die Strahlung des schwarzen Kohlenstoffs verloren ginge. Am einfachsten ist dies durch eine Zumischung von Luft zu dem Gase zu erreichen, so daß die Abscheidung der festen Kohle, welche ja einer unvollständigen Verbrennung entspricht, vermieden wird. Ein hierzu dienender Brenner wurde im Jahre 1855 von Bunsen erfunden. Das Gas tritt durch eine enge Spitze in eine weite Röhre ein, in welcher es sich mit gleichzeitig eingesaugter Luft mischen kann. Am anderen Ende der weiten Röhre wird das Gasgemisch entzündet, und verbrennt dort mit einer bläulichen heißen nichtleuchtenden Flamme. Dieser Bunsenbrenner wird in allen Fällen verwendet, wo Leuchtgas zu Heizzwecken in irgendeiner Weise gebraucht werden soll. Ueber die Gaszusammensetzung und die Temperaturen in den einzelnen Teilen der Bunsenflamme sind wir jetzt gut unterrichtet, besonders nachdem es gelungen ist, die Flamme zu spalten und aus dem inneren Teil die Gase zur Untersuchung abzusaugen. Es ergab sich dadurch, daß im Innern der Flamme keine eigentliche Verbrennung stattfindet, daß vielmehr die brennbaren Gase neben ihren Verbrennungsprodukten im Verhältnis des Wassergasgleichgewichts zugegen sind. Dieser Teil wird von zwei Zonen begrenzt, in denen die eigentliche Verbrennung vor sich geht. Im Innern der Flamme, wo Sauerstoffmangel herrscht, wirkt die Bunsenflamme chemisch reduzierend, im äußeren Saum in Berührung mit der Atmosphäre oxydierend, was für chemisch analytische Zwecke ausgenutzt wird. In der folgenden Tabelle sind einige Flammentemperaturen, welche auf verschiedene Weise bestimmt worden sind, zusammengestellt.

Bunsenflamme (Leuchtgas) volle Luftzufuhr	1871°
„ „ halbe „	1813°
Gebläselampe „ (Sauerstoff)	2200°
„ (Wasserstoff) „	2420°
Bunsenflamme (Acetylen)	2548°
„ (Alkohol)	1820°
„ (Alkohol + 50% Benzin)	2053°
Wasserstoff (frei brennend)	1900°
Alkohol „ „	1705°

In einer Bunsenflamme brennt ein explosives Gasgemisch, welches aus einer Oeffnung zuströmt. Die Form der Flammenkegelmäntel ist dadurch gegeben, daß in ihnen die Geschwindigkeit des ausströmenden Gemisches gleich der Fortpflanzung der Explosion nach innen ist. Es findet in diesen Zonen eine „stehende Explosion" statt. Wenn man die Gas-Luftzufuhr immer langsamer werden läßt, nähert sich der Flammenkegel immer mehr der Brenneröffnung und kann bei geeignet kleiner Strömungsgeschwindigkeit in den Brenner hereinschlagen. Man kann die Explosionsgeschwindigkeit verringern und das Hineinschlagen in die Brennerröhre verhindern, indem man auf die Brenneröffnung ein dünnes Drahtgeflecht legt. Dieses leitet die Wärme schnell nach außen ab und bewirkt so eine Abkühlung der Flamme. Dies ist auch der Grund, warum die Explosionen explosiver Grubengas-Luftmischungen an dem Drahtmantel der Davyschen Sicherheitslampe zum Stillstand kommen, so daß eine Explosion in dem Außengas verhindert wird.

10. Kohlenstoff und Halogene. Die Verbindungen der Halogene mit Kohlenstoff sind nur in den seltensten Fällen direkt durch die Vereinigung der beiden Komponenten erhalten worden. Meistens bilden sie sich durch Reaktion der Halogene mit Kohlenstoffverbindungen und zwar speziell mit Kohlenwasserstoffen. Es sind ziemlich indifferente Substanzen, welche meistens

einen aromatischen Geruch haben. Die Substitution der Wasserstoffatome des Methans kann zu einfach oder mehrfach halogenisierten Methanen führen. Die allmähliche Veränderung der Eigenschaften durch zunehmende Substitution und durch Einführung der verschiedenen Halogene mit wachsenden Atomgewicht ist bei diesen Verbindungen besonders deutlich. Diese Beziehungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Fluor			Chlor			Brom			Jod		
	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt
CH_3X	—	—	—78°	0,952	—103,6	—23,7	1,732	–	4,5°	2,334	—4°	42,8°
CH_2X_2				1,378	–	41,6°	2,493	—	98,5°	3,339	+4°	180°
CHX_3	–			1,526	—60,3	61,3°	2,834	+9°	140°	4,008	119°	
CX_4			—15°	1,595	—23,8	76,7°	3,42	92,5°	189,5°	4,32		

Tetrafluorkohlenstoff. Die Affinität zwischen Kohlenstoff und Fluor ist so groß, daß sich beide Elemente direkt vereinigen. Außerdem bildet es sich durch Einwirkung des Fluors auf alle anderen halogensubstituierten Methanderivate. Es ist ein Gas, daß Glas unter Entwickelung von Kohlensäure angreift.

Tetrachlorkohlenstoff bildet sich aus sehr vielen Kohlenstoffverbindungen mit Chlor bei Gegenwart von Chlorüberträgern. Technisch wird die Verbindung aus Schwefelkohlenstoff mit Chlor bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Tetrachlorkohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose ölige Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, dagegen mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischt. Auf dem ausgesprochenen Lösungsvermögen für viele organische Verbindungen beruht die wesentliche Verwendung in der Technik. Bei Abkühlung erstarrt die Flüssigkeit. Im festen Zustand ist der Tetrachlorkohlenstoff trimorph. Den drei Modifikationen kommen die Schmelzpunkte —28,6°, —23,77° und —21,2° zu. Für gewöhnlich erhält man den Schmelzpunkt der zweiten Form. Die Verbrennungswärme, deren Bestimmung besonders schwierig ist, ist nach Thomson 75900 cal und die Bildungswärme der flüssigen Verbindung 28200 cal. Der Brechungsexponent ist für die D-Linie 1,4658. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Tetrachlorkohlenstoff sehr indifferent, bei höherer Temperatur zersetzt er sich aber unter Bildung kohlenstoffreicherer Kohlenstoffchloride.

Tetrabromkohlenstoff entsteht auf analoge Weise wie die Chlorverbindung.

Tetrajodkohlenstoff entsteht aus der Chlorverbindung durch Jod bei Gegenwart von Aluminiumjodid als Jodüberträger.

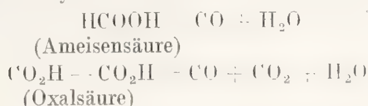
Dijodacetylen C_2J_2 entsteht aus Calciumkarbid durch Jodjodkalium, außerdem durch Dissoziation der Verbindung Tetrajodacetylen: $C_2J_4 = C_2J_2 + J_2$. Es ist ein weißer kristallinischer Körper, der bei 74° schmilzt. Das Dijodacetylen ist deshalb interessant, weil in der Verbindung wahrscheinlich ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten ist, so daß ihr die Konstitution $J_2C = C$ zukommt. Die chemischen Eigenschaften sind mit dieser Annahme im Einklang.

11. Hydroxyd- und Sauerstoffderivate der Kohlenwasserstoffe. Organische Chemie. Wenn die einzelnen Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch die OH-Gruppe ersetzt werden, so entstehen Derivate, welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten zum Teil als typisch organische Verbindungen zu bezeichnen sind und an den entsprechenden Stellen des Buches abgehandelt werden.

12. Kohlenstoff und Sauerstoff. 12a) Kohlenmonoxyd ist die einfachste Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Es hat die Formel CO und das Molekulargewicht 28. Der Kohlenstoff muß also in dieser Verbindung zweiwertig sein. Das Gas kommt in der Natur in vulkanischen Exhalationen vor. Durch die unvollkommene Verbrennung der Brennmaterialien findet sich Kohlenoxyd manchmal in geringer Menge in der Atmosphäre über größeren Industriestädten vor. Es bildet sich bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Kohle bei erhöhter Temperatur. Bei der Reduktion des Kohlendioxyds im Generatorgas und in fast allen metallurgischen Prozessen bei der Reduktion der Metalloxyde. Beim Ersatz der Kohle durch die noch stärker reduzierenden Karbide, besonders Calciumkarbid entsteht gleichfalls Kohlenoxyd. Ebenso bildet es sich bei der Zersetzung organischer Substanzen bei hoher Temperatur, z. B. beim Vorbeileiten von Alkoholdämpfen am Kohlelichtbogen.

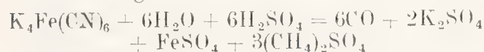
Zur Darstellung im großen als Brenngas wird im allgemeinen die Reduktion der Kohlensäure durch glühende Kohlen im Generatorprozeß benutzt, falls es nicht wie bei der Verhüttung des Eisens als Nebenprodukt in den Gichtgasen zur Verfügung steht. Im Laboratorium, besonders zur Gewinnung von reinem Gas, zersetzt man meistens Ameisensäure durch heiße konzentrierte Schwefelsäure oder man erwärmt ein Gemisch von 50 g Natriumformiat,

300 g Schwefelsäure und 150 g Wasser. Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhält man gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlendioxyd



$$HCOOH = CO + H_2O$$
(Ameisensäure)
$$CO_2H \cdot CO_2H = CO + CO_2 + H_2O$$
(Oxalsäure)

Die Kohlensäure kann durch Absorption mittels Alkali entfernt werden. Durch Erhitzen von 80 g reinen Ferrocyankaliums mit 360 g konzentrierter Schwefelsäure erzeugt man nach der Gleichung



$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(CH_4)_2SO_4$$

einen konstanten Strom von Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd ist ein farbloses und geruchloses sehr giftiges Gas. Die Dichte unter Normalbedingungen ist 0,99702 und 1 Liter wiegt 1,2506 g. Die physikalischen Eigenschaften, Ausdehnungskoeffizient, Diffusionskoeffizient usw. sind sehr genau bestimmt. Die Verflüssigung findet erst bei sehr niedriger Temperatur statt. Der Siedepunkt liegt bei —193°. Kohlenoxyd beginnt bei 100 mm Druck und —207° zu erstarren und wird bei —211° zu einem weißen Schnee. Die kritische Temperatur ist sehr niedrig: —141,1° und der kritische Druck 35,9 Atmosphären. Die chemische Konstante nach Nernst ist 2,6. Die Molekularwärme ändert sich mit der Temperatur nach der Formel $c_p = 6{,}5 + 0{,}0006\ T$. Die Verbrennungswärme zu Kohlensäure beträgt 68200 cal und die Bildungswärme 29000 cal. Kohlenoxyd wird von Wasser nur sehr wenig gelöst. Der Absorptionskoeffizient ist bei 0° 0,03537, bei 10° 0,02816, bei 20° 0,02319, bei 30° 0,01998. In einer Reihe von organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit viel größer.

Kohlenoxyd vermag die Verbrennung nicht zu unterhalten, verbrennt aber selbst mit Sauerstoff mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd. Dieser Vorgang soll später eingehend besprochen werden. Die Flammentemperatur ist nicht sehr hoch, etwa 1430°. Die bei der Kohlensäurebildung stattfindende starke Abnahme der freien Energie, welche das Kohlenoxyd zu einem ausgezeichneten Reduktionsmittel macht, wird bei hohen Temperaturen bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen technisch verwertet. Bei tiefen Temperaturen, sogar noch bei —21° wird Silberoxyd zu Metall reduziert. Die dabei frei werdende CO_2 vereinigt sich mit dem unzersetzten Ag_2O zu Karbonat. Ebenso findet die Reduktion des gelben Quecksilberoxyds bei gewöhnlicher Temperatur statt. Beim Einleiten von CO in Salze des Goldes und der Platinmetalle findet schnelle Abscheidung des Metalles statt. Wenn man Kohlenoxyd in Lösungen von Alkali bei höherer Temperatur einleitet, entsteht ameisensaures Salz. Bei tiefer Temperatur muß gleichzeitig Sauerstoff in die Flüssigkeit eingeleitet werden. Als ungesättigte Verbindung vermag des Kohlenoxyd verschiedene Moleküle und Molekülkomplexe zu addieren. Es verbindet sich mit Cl_2, besonders schnell im Licht, zu Kohlenoxychlorid $COCl_2$. Mit Schwefeldampf entsteht Kohlenoxysulfid COS. Mit Alkalihydrid entsteht unter Abscheidung von Kohle Formiat



$$2\ CO + HK = HCOOK + C$$

Mit Alkoholaten bilden sich entsprechend der oben erwähnten Bildung von Ameisensäure mit Alkali die höheren Homologen der Ameisensäure. Durch Einwirkung der stillen elektrischen Entladung entstehen Gemische höherer Polymerisationsprodukte. Charakteristisch ist die Eigenschaft des Kohlenoxyds von Lösungen einiger Metallsalze unter Bildung komplexer Verbindung aufgenommen zu werden. Die wichtigste ist die Verbindung mit Kupferchlorür in neutraler und ammoniakalischer Lösung. Unter günstigen Bedingungen der Zusammensetzung kann die Lösung das zwanzigfache ihres Volumens absorbieren. Diese Fähigkeit wird gasanalytisch zur Bestimmung des Kohlenoxyds verwertet.

Mit Metallen vereinigt sich Kohlenoxyd in einigen Fällen zu flüchtigen Verbindungen, von denen die wichtigste das Nickelkarbonyl $Ni(CO)_4$ ist. Die Verbindung zerfällt bei hoher Temperatur unter Abscheidung sehr fein verteilten Nickels, in welchem Zustand es sehr starke katalytische Eigenschaften hat. Auch mit Eisen entstehen ähnliche Stoffe. Die Verbindung des Kohlenoxyds mit Kalium war bei den älteren Darstellungen dieses Metalles durch seine explosiven Eigenschaften häufig gefährlich.

Das Kohlenoxyd ist für Menschen und Tiere ein sehr starkes Gift. Seine Wirkung beruht darauf, daß es von dem Hämoglobin, welches im Blut enthalten ist, unter Verdrängung des Sauerstoffs absorbiert wird. Die Sauerstoffverbindung des Hämoglobins ist sehr leicht dissoziierbar. Die Kohlenoxydverbindung ist viel weniger dissoziiert und daher viel beständiger. Die Farbe des Kohlenhämoglobins ist fast dieselbe wie die des Oxyhämoglobins. Der forensische Nachweis beruht darauf, daß zwei Absorptionsstreifen, zwischen D und E, welche bei 40facher Verdünnung des Blutes deutlich werden, durch gelinde Reduktionsmittel, wie Schwefelammonium oder Ferrotartrat beim Oxyhämoglobin unter Bildung von Hämoglobin verschwinden, beim Kohlenoxydhämoglobin dagegen nicht. Auch auf anorganische Fermente wirkt Kohlenoxyd als Gift.

Zum qualitativen Nachweis des Kohlenoxyds ist diese Blutprobe brauchbar. Sehr empfindlich ist auch die Reduktion der Metallsalzlösungen, unter denen man meistens Palladiumchlorür und ammoniakalische Silberlösungen verwendet.

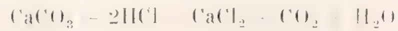
Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die gasanalytische Bestimmung durch Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.

12b) Kohlendioxyd ist historisch deshalb wichtig, weil es das erste Gas gewesen ist, welches als verschieden von der Luft erkannt worden ist. Van Helmont beobachtete schon im Anfang des 17. Jahrhunderts, daß ein Gas, welches die Atmung nicht unterhielt, beim Verbrennen des Holzes entsteht, und daß dieselbe Luftart in der Hundsgrotte, in Mineralwässern und bei der Einwirkung von Essig auf Kalkstein sich bildete. Erst Lavoisier erkannte im Jahre 1781, in welchen Beziehungen die „fixe“ oder „sauere“ Luft zum Sauerstoff und Kohlenstoff stand, und daß sie als ein Oxydationsprodukt des Kohlenstoffs aufzufassen ist. Kohlendioxyd hat von jeher das hohe Interesse aller Beobachter in Anspruch genommen. Das allgemein verbreitete Vorkommen des Gases, die leichte Darstellbarkeit im großen im Laboratorium, seine charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften brachten es mit sich, daß neben der stets der Untersuchung zugänglichen Luft, das Kohlendioxyd jenes Gas war, an dem fast alle Eigenschaften der Gase aufgefunden und am eingehendsten geprüft worden sind.

In freiem Zustand ist die Kohlensäure in der Luft enthalten. Der Gehalt schwankt zwischen 2,5 und 4 Vol. in 10000 Vol. Die annähernde Konstanz dieser Menge ist darin begründet, daß die Produktion der Kohlensäure durch vulkanische Tätigkeit und durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Stoffe ungefähr gleich dem Verschwinden derselben durch Absorption in den grünen Pflanzen unter Sauerstoffabgabe und durch die Bildung von Karbonaten ist. Als ein anderer großer Regulator ist das Meerwasser zu betrachten, daß eine beträchtliche Menge Kohlendioxyd zu absorbieren vermag und außerdem das darin gelöste Calciumbikarbonat, welches beim Zerfall in Calciumkarbonat mit einer bestimmten Tension des Kohlendioxyds im Gleichgewicht steht.

Kohlendioxyd CO_2 ist das Produkt der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs. Es bildet sich daher immer, wenn der Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen Gelegenheit zur Verbrennung haben. Die Zersetzung organischer Substanzen durch chemische Eingriffe, durch Vergärung findet häufig unter CO_2-Entwickelung statt. Außerdem entwickeln Karbonate mit Säuren Kohlendioxyd.

Alle Bildungsweisen des Kohlendioxyds können ausgenutzt werden, um das Gas zu gewinnen und der Verwendung zuzuführen. Welche gewählt wird, richtet sich nach den Verhältnissen, nach dem Preis der Rohmaterialien und nach der verlangten Reinheit des Gases. Im Laboratorium stellt man die Kohlensäure gewöhnlich aus Marmor und Salzsäure dar.



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Die Verwendung von Schwefelsäure ist unvorteilhafter, weil sich dabei unlösliches Calciumsulfat bildet. Auch benutzt man die verflüssigte Kohlensäure des Handels.

Das Kohlendioxyd ist unter gewöhnlichen Bedingungen ein farbloses und geruchloses Gas. Es ist schwerer als Luft, und man kann Kohlendioxyd wie eine Flüssigkeit von einem Gefäß in ein anderes gießen. Die Dichte ist unter Normalbedingungen 1,52878, 1 Liter wiegt 1,9652 g. Der thermische Ausdehnungskoeffizient weicht deutlich von dem für ideale Gase ab. Er ist häufig bestimmt worden. Die Viskosität, der Diffusionskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit, die Kompressibilität, die wegen der hohen kritischen Temperatur gleichfalls Werte gibt, die von Boyleschen Gesetz abweichen, sind gut bekannt. Besonders die zuletzt erwähnten Abweichungen sind historisch interessant, weil sie von Andrews in seinen berühmten Abhandlungen über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands verwendet wurden. Das Studium dieser Tatsachen führte zu der Entdeckung des kritischen Zustandes und der wichtigen Beobachtung, daß es möglich ist, beim Durchlaufen eines Kresprozesses die Kohlensäure kontinuierlich aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überzuführen und umgekehrt. Die Verflüssigung des Kohlendioxyds wurde zuerst von Faraday beobachtet. Die flüssige Kohlensäure ist ein sehr bequemes Mittel geworden, tiefe Temperaturen herzustellen. Sie wird durch große Kompressoren in Stahlflaschen verdichtet in den Handel gebracht. Beim Ausfließen aus dem Ventil verdampft sie rapide an der Atmosphäre und kühlt sich dabei so stark ab, daß sie zu einer weißen Masse, dem Kohlensäureschnee erstarrt. Dieser verdunstet relativ langsam und bildet besonders, wenn man ihn in Lösungsmitteln wie Aether suspendiert, ein sehr bequemes Kühlmittel. Der Sublimationspunkt der festen Kohlensäure liegt bei —78,2°. Er ist tiefer als der Schmelzpunkt bei —56,4°, bei dem feste flüssige Kohlensäure mit dem Gas bei einem Druck von 5,11 Atmosphären im Gleichgewicht steht. Flüssiges Kohlendioxyd ist demnach nicht bei Atmosphärendruck beständig. Bei —30° ist die Tension 14,31 Atmosphären, bei 0° 34,3, bei 20° 58,84 und bei der kritischen Temperatur 31,9° 77 Atmosphären. Die Tensionen der flüssigen und festen Kohlensäure lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen.

$$\log p_{fl} = -\frac{4970}{4,571\,T} + 1,75 \log T - \frac{0,03239}{4,571}\,T + 3.17$$

$$\log p_{fest} = -\frac{6000}{4,571\,T} + 1,75 \log T - \frac{0,009982}{4,571}\,T + 3.17$$

Der feste Kohlensäureschnee wird am besten bereitet, indem man das Ventil der Bombe mit einem Tuchsack lose verbindet und in umgekehrter Lage die flüssige Kohlensäure in den Sack eintreten läßt. Dieser füllt sich dabei mit dem festen Schnee an. Der Schnee erzeugt auf der Haut kein Kältegefühl, da er von ihr durch eine wärmeisolierende Gashaut getrennt ist, erst beim Zerdrücken entstehen schmerzhafte Verletzungen. Wenn man die feste Kohlensäure mit Aether mischt, erhält man eine konstante Temperatur von —80°, mit Methylchlorid —85°, beim Durchleiten von Luft, wodurch die Verdunstung beschleunigt wird, —90°, mit Aceton sogar —110°.

Die spezifische Wärme des gasförmigen Kohlendioxyds nimmt mit der Temperatur stark zu. Die Formel, welche die Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, ist für die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck:

$$s = 0{,}2010 + 0{,}0000742\ t - 0{,}000000018\ t^2$$

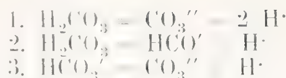
und für die wahre Molekularwärme

$$c_p = 8{,}85 + 0{,}00653\ t - 0{,}0000024\ t^2$$

Die bei der Entstehung der Kohlensäure durch Verbrennen des Kohlenstoffs auftretende Wärmemenge ist eine der wichtigsten thermochemischen Konstanten. Auf diesem Wert beruhen die Berechnungen der Bildungswärmen aller organischer Substanzen und sie bildet die Grundlage aller technischen und physiologischen Energieberechnungen. Die betreffenden Zahlen sind schon bei der Besprechung über die Energiedifferenz der verschiedenen Kohlestoffmodifikationen mitgeteilt worden.

Ueber die optischen Konstanten des Kohlendioxyds, den Brechungsexponenten, das Absorptionsspektrum und die Dielektrizitätskonstante liegen exakte Messungen vor. Kohlensäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Der Absorptionskoeffizient beträgt bei 0° 1,713, bei 10° 1,194, bei 20° 0,878, bei 30° 0,665. Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart vom Elektrolyten beeinflußt. Unter starkem Druck bildet sich aus Kohlendioxyd und Wasser ein Hydrat $CO_2.8H_2O$, das unter gewöhnlichem Druck instabil ist. Die Löslichkeit des Gases in Alkohol und anderen nichtwässerigen Lösungsmitteln ist vielfach größer als in Wasser.

Die Lösung in Wasser enthält nicht nur unverändertes CO_2, sondern es bildet sich dabei auch teilweise die sehr schwache Säure Kohlensäure CO_3H_2. Sie bildet mit den Oxyden der Metalle Salze, Karbonate, die mit Ausnahme der Alkaliverbindungen in Wasser schwer löslich sind. Durch Säuren kann die schwache Kohlensäure aus den Karbonaten ausgetrieben werden, die dann zum größten Teil in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$. Man bezeichnet daher auch häufig das Gas als Kohlensäure. Die elektrolytische Dissoziation der wässerigen Lösung ist sehr gering. Lackmus wird nur weinrot gefärbt. Als zweibasische Säure kann die Kohlensäure in verschiedener Weise in Ionen zerfallen:



1. $H_2CO_3 = CO_3'' + 2\ H^{\cdot}$
2. $H_2CO_3 = HCO' + H^{\cdot}$
3. $HCO_3' = CO_3'' + H^{\cdot}$

Die Dissoziation findet vorwiegend im Sinne der Gleichung (2) statt, und die dieser Reaktion entsprechenden Gleichgewichtskonstante, die als die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bezeichnet wird, ist

$$k_1 = \frac{H^{\cdot}HCO_3'}{H_2CO_3} = 3040.10^{-10}.$$

Die der Gleichung (3) entsprechende zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure

$$k_2 = \frac{H^{\cdot}CO_3''}{HCO_3'} = 1{,}295.10^{-11}$$

ist mehr als 20000mal kleiner.

Der Wert von k_1 stellt die Kohlensäure an die erste Stelle der sehr schwachen Säuren. Sie ist 60mal schwächer als Essigsäure, aber die Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs ist 570.10^{-10}, der Borsäure 17.10^{-10}, der Cyanwasserstoffsäure 13.10^{-10}, und des Phenols $1{,}3.10^{-10}$. Mit der schwachen Säurenatur stehen auch einige Eigenschaften der Lösungen der Karbonate im Zusammenhang, z. B. ihre Hydrolyse und alkalische Reaktion. Die geringe Wasserstoffionenkonzentration der Kohlensäure bedingt auch, daß außer dem stark elektropositiven Magnesium die Metalle nicht unter Wasserstoffentwicklung zu Karbonaten gelöst werden. Bei der Neutralisation der Kohlensäure durch starkes Alkali werden 10100 cal pro Aequivalent frei.

Kohlendioxyd vermag als vollständig gesättigter Körper keine Additionsreaktionen einzugehen. Bei niederer Temperatur vermag es die Verbrennung nicht zu unterhalten, bei höherer dagegen können sich die Verhältnisse umkehren und bei 1000° kann man von einer Verbrennung der Kohle in Kohlendioxyd unter Entwickelung von Kohlenoxyd sprechen. Die Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd wird weiter unten besprochen.

Mit den Metalloxyden vereinigt sich CO_2 zu den Karbonaten unter starker Wärmeentwickelung. Die Dissoziation wird erst bei höherer Temperatur merklich. Mit den Alkalihydriden entstehen ameisensaure Salze. Durch Wasserstoff kann das Gas mit Hilfe geeigneter Katalysatoren zu Methan reduziert werden. Sehr wichtig ist die Reduktion des Kohlendioxyds der Atmosphäre durch die Assimilationstätigkeit der grünen Pflanzen im Licht. Dieser photochemische Vorgang ist in den Artikeln „Photochemie“ und „Photosynthese“ besprochen. Der Assimilationsvorgang führt zu sauerstoffärmeren organischen Stoffen, unter denen die Stärke der erste chemisch faßbare ist. Die Reduktion findet unter Aufnahme von Strahlungsenergie aus der

Sonne und unter Umwandung derselben in chemische Energie statt, die bei der Verwendung der pflanzlichen Nahrungsmittel in den tierischen Organismen durch Oxydation durch den Atmungssauerstoff wieder frei wird und nutzbar verwertet wird. Im Laufe langer Zeiträume verändern sich die pflanzlichen Stoffe in der auf S. 868 erwähnten Weise und liefern die verschiedenen Brennmaterialien. Die bei deren Verbrennung frei werdenden Energiemengen werden in unseren Maschinen ausgenutzt. Die bei der Atmung und Verbrennung frei werdende Kohlendioxydmengen werden wieder der Atmosphäre zugeführt, wodurch der Kreislauf des Kohlenstoffs, in dem die Sonnenenergie für die Bewohner der Erde nutzbar gemacht wird, wieder geschlossen wird.

Der qualitative Nachweis des Kohlendioxyds geschieht durch Einleiten des Gases in Baryt- oder Kalkwasser. Es entsteht dann ein weißer Niederschlag der Karbonate. Die quantitative Bestimmung von Karbonaten kann gewichtsanalytisch geschehen durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, den die Substanz beim Austreiben der Kohlensäure durch Glühen oder durch Zersetzung mit Säuren erleidet, oder durch Bestimmung der Gewichtszunahme, die bei der Absorption des ausgetriebenen Kohlendioxyds in starker Alkalilauge stattfindet. Die letzte Bestimmungsart, die auch zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes von Gasgemischen geeignet ist, ist durch die Verwendung handlicher Absorptionsgefäße, der sogenannten „Kaliapparate" sehr bequem. Außerdem kann man das Kohlendioxyd durch Wägung gefällten Bariumkarbonats, titrimetrisch unter Anwendung von Phenolphtalein oder Methylorange als Indikator oder gasanalytisch bestimmen.

12c) Andere Verbindungen von C und O. In neuerer Zeit ist durch Wasserentziehung aus einer organischen Säure, der Malonsäure eine Verbindung von Kohlenstoff gewonnen worden, welche noch weniger O enthält als das Kohlenmonoxyd, das Kohlensuboxyd



$$CH_2(COOH)_2 = C_3O_2 + 2\ H_2O$$

Die wahrscheinlichste Konstitution ist $OC = C = CO$.

Die Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit mit heftigem reizendem Geruch. Sie hat große Neigung sich bei höherer Temperatur zu polymerisieren. Mit Wasser vereinigt sie sich wieder zu Malonsäure.

Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Kaliumkarbonat entsteht das schwerlösliche Kaliumperkarbonat $K_2C_2O_6$, das Kaliumsalz der sehr leicht zersetzlichen Ueberkohlensäure $H_2C_2O_6$, deren Konstitution man sich in folgender Weise vorstellen kann OC(OH)O-OC(OH)O. Sie zerfällt leicht in Wasserstoffsuperoxyd und Kohlendioxyd.

12d) Beziehungen des Kohlenstoffs und der verschiedenen Oxydationsstufen zueinander. Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und die Oxydation des Kohlenoxyds gehören zu den wichtigsten technischen Prozessen. Sie verlaufen unter Abnahme der Energie und hierin ist der Grund für die wichtige Rolle zu suchen, welche die Vorgänge bei der Lockerung fester chemischer Bindungen, speziell bei der Reduktion der Metalloxyde spielen.

Die Reduktionsenergie der Kohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, und wurde schon frühzeitig empirisch in ökonomischer und richtiger Weise ausgenutzt. Die wissenschaftliche Behandlung der Frage mit den modernsten Mitteln der physikalischen Chemie ist erst in der neuesten Zeit in Angriff genommen und hat schon in vielen Fällen teils die Erklärung für eine Reihe technisch bekannter Erscheinungen gegeben, teils die Wege zu neuen Verwendungsarten gewiesen. In folgenden sollen einige dieser Vorgänge im Zusammenhang besprochen werden. Die wichtigsten Prozesse sind:

1. Die Verbrennung des Kohlenoxyds und das Dissoziationsgleichgewicht der Reaktion $2\ CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO + O_2$.

2. Der Generatorgasprozeß und das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd $2\ CO \rightleftharpoons C + CO_2$.

3. Die Verbrennung der Kohle zu Kohlendioxyd $C + O_2 = CO_2$.

4. Die Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd $2\ C + O_2 = 2\ CO$.

5. Die Bedingungen der technischen Wassergasbildung beim Leiten von Wasserdampf über glühende Kohlen und das Wasserglasgeichgewicht $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$.

6. $C + H_2O = CO + H_2$.

7. $C + 2\ H_2O = CO_2 + 2\ H_2$.

Die Reaktion (1) ist entweder von links nach rechts als ein Zerfall des Kohlendioxyds, oder von rechts nach links als Kohlenoxydverbrennung zu behandeln. Während bei der ersten Betrachtungsweise speziell das Dissoziationsgleichgewicht und seine Verschiebung durch Druck und Temperatur interessiert, ist im zweiten Fall die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird und der dabei zu erzielende Gewinn an freier Energie von Wichtigkeit. Die neuesten Bestimmungen des Dissoziationsgleichgewichtes sind unter Verbesserung der von Ste Claire Deville eingeführten Methodik des kalt-warmen Rohrs ausgeführt worden. Unter Anwendung der Thermodynamik konnte eine Formel aufgestellt werden, die die Dissoziation unter verschiedenen Bedingungen zu berechnen

gestattet. Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Dissoziation in Prozenten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken:

T (abs.)	P = 10 Atm.	P = 1,0 Atm.	P = 0,1 Atm.	P = 0,01 Atm.
1000	$7{,}31 . ^{-6}$	$1{,}58 . 10^{-5}$	$3{,}4 . 10^{-5}$	$7{,}31 . 10^{-5}$
1500	$1{,}88 . 10^{-2}$	$4{,}06 . 10^{-2}$	$8{,}72 . 10^{-2}$	0,188
2000	0,818	1,77	3,73	7,88
2500	7,08	15,8	30,7	53

Man ersieht daraus, daß bei 1727° C (T abs. = 2000°) die Dissoziation bei Atmosphärendruck schon fast 2% beträgt. Die experimentelle Ermittelung dieser Werte ist deshalb von Interesse, weil sie unter Anwendung fast aller Methoden durchgeführt ist, welche überhaupt zur Bestimmung von Gasgleichgewichten in Betracht kommen. (Vgl. hierzu die unten angeführte Literatur.) Durch den elektrischen Funken, die stille elektrische Entladung, ultraviolette Strahlen und Radiumstrahlen zerfällt Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die erste Wirkung ist offenbar auf die hohe Temperatur des Funkens zurückzuführen, während bei den anderen eine Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische Energie stattfindet.

Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff kann entweder langsam oder explosiv sein. Trotzdem die dabei freiwerdende Energie sehr groß ist, findet der Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst statt. Bei höherer Temperatur nimmt die Vereinigungsgeschwindigkeit sehr schnell zu. Es ist jedoch die Gegenwart von Wasserdampf nötig. Absolut trockenes Kohlenoxydknallgas, wie man das in stöchiometrischen Verhältnissen gemischte Gas nennt, vereinigt sich nicht und ist auch durch einen elektrischen Funken nur schwer zur Explosion zu bringen. Die blaue Flamme des Kohlenoxyds verlöscht, wenn man nach der Entzündung trockene Luft zuführt. Auch auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion des Kohlenoxydknallgases hat der Feuchtigkeitsgehalt einen großen Einfluß. Hierauf ist demnach stets bei Geschwindigkeitsmessungen Rücksicht zu nehmen. Die Entzündungstemperatur schwankt je nach der Zusammensetzung des explosiven Gemenges zwischen 630° und 725°. Sie ist natürlich von einer Reihe sekundärer Verhältnisse abhängig. Sehr wichtig sind die besonders am Beispiel des Kohlenoxydknallgas abgeleiteten allgemeinen Regelmäßigkeiten bei Explosionen. Wenn ein in einem Rohr befindliches explosives Gasgemenge an einem Ende entzündet wird, so pflanzt sich die Verbrennung durch Wärmeleitung von Schicht zu Schicht fort. In diesem Anfangsstadium ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion eine relativ langsame. Plötzlich findet aber eine außerordentlich starke Vergrößerung der Geschwindigkeit statt, es bildet sich die eigentliche Explosionswelle aus. Die Volumvergrößerung des explodierenden Gemenges übt nämlich einen Druck auf die noch unverbrannten Teile aus und durch die adiabatische Kompression wird deren Temperatur vergrößert. Wenn dadurch der Entzündungspunkt erreicht wird, so pflanzt sich die Explosion mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Druckwelle fort und nicht mehr durch den langsamen Uebergang von Schicht zu Schicht. Auf diese Tatsachen ist bei der Konstruktion der Explosionskraftmaschinen Rücksicht zu nehmen. Die Zylinder müssen so bemessen sein, daß keine Explosionswelle entstehen kann, da sonst die Materialien dem Stoß nicht Stand halten würden.

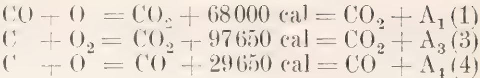
Der Generatorgasprozeß $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\ CO$ (2) ist reversibel und bestimmten Temperaturen entsprechen daher bestimmte Partialdrucke der beiden Gase. Der technische Wert dieser Reaktion besteht darin, daß es möglich ist einen Teil der Verbrennungsenergie der festen Kohlen in gasförmigen Heizstoffen aufzuspeichern und sie so bequemer verwendbar zu machen.

Das Prinzip der technischen Durchführung besteht darin, daß in einem hohen mit Kohle angefüllten Ofen, dem Generator, von unten Luft zugeführt wird, die zur vollständigen Verbrennung der ganzen Kohle nicht ausreicht. Die in den unteren Teilen bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in den oberen Kohleschichten zu Kohlenoxyd reduziert. Dieser letzte Peoteß verläuft unter Wärmeabsorption, so daß zur Aufrechterhaltung der günstigen Temperatur, die bei der primären Verbrennung der Kohle in dem unteren Teil gewonnene Wärmemenge verwertet wird. Die „Vergasung der Kohle" ist technisch wertvoll, trotzdem natürlich weniger Energie bei der Verbrennung des Kohlenoxyds gewonnen werden kann als bei der Verbrennung der entsprechenden Menge Kohle. Denn die Ausnutzung der Wärme in den Gasmaschinen ist eine bedeutend günstigere als in den Dampfmaschinen, welche mit fester Kohle arbeiten.

Da die Bildung des Kohlenoxyds in der Generatorgasreaktion ein endothermischer Prozeß ist, ist die Ausbeute bei höherer

Temperatur eine größere. Bei der Reaktion $2\,CO = C + CO_2$ beträgt die Gleichgewichtskonzentration des Kohlenoxyds bei 550° 10% und schon bei 800° 93%. Beim technischen Generatorprozeß, bei welchem der verdünnende Luftstickstoff zugegen ist, beträgt die Ausbeute bei 800° 31,1% und steigt nicht über 33%. Diese Gleichgewichtsmessungen sind nicht nur wegen der technischen Verwendung von Wert, sie sind auch wissenschaftlich von Interesse, da es mit ihrer Hilfe möglich ist die Gleichgewichtsbedingungen bei den oben unter (3) und (4) verzeichneten Kohlenstoffverbrennungen zu ermitteln.

Die Reaktionswärmen bei den 3 für die Energiegewinnung in Betracht kommenden Reaktionen sind



$$CO + O = CO_2 + 68000\text{ cal} = CO_2 + A_1 \quad (1)$$
$$C + O_2 = CO_2 + 97650\text{ cal} = CO_2 + A_3 \quad (3)$$
$$C + O = CO + 29650\text{ cal} = CO + A_4 \quad (4)$$

Die Faktoren A_1, A_3, A_4 bedeuten die bei den Reaktionen zu gewinnenden Arbeitswerte. Da A_1 durch die Dissoziationsmessungen bekannt ist und außerdem die entsprechenden Daten für die Generatorgasreaktion (2) $C + CO_2 = 2\,CO + A_2$ vorhanden sind, kann man durch Addition von 2 A_1 und A_2 den Zahlenwert von A_3 erhalten. Auf analoge Weise lernt man aus A_3—A_1 den Zahlenwert von A_4 kennen. Zum Vergleich sind die Zahlenwerte von A für die Reaktionen (1), (3), (4) in der folgenden Tabelle, bezogen auf je ein Atom Kohlenstoff, zusammengestellt.

t	$A_1(CO \rightarrow CO_2)$	$A_3(C \rightarrow CO_2)$	$A_4(C \rightarrow CO)$
17°	61 880 cal	96 635 cal	34 757 cal
500	51 405 „	94 940 „	43 540 „
1000	40 565 „	93 190 „	52 630 „
1250	35 320 „	92 320 „	56 995 „
1500	30 115 „	91 450 „	61 330 „

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Reduktionsenergie der Kohle bei ihrem Uebergang in Kohlenoxyd, mit steigender Temperatur immer mehr wächst, während die reduzierenden Wirkungen des Kohlenoxyds selbst immer schwächer werden. Erst bei hohen Temperaturen werden die zur Verwertung der Reaktionen günstigen großen Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, so daß der Vorgang (4) metallurgisch besonders in Frage kommt.

Bei den letzten Berechnungen wurden die Affinitäten bei Atmosphärendruck der beteiligten Gase berechnet. Wenn man aber den Sauerstoff nicht frei verwendet, sondern ihn erst durch Dissoziation des Wassers entstehen läßt, kommt für den Sauerstoff der Dissoziationsdruck des Wassers in Betracht. Man kann daher durch Kombinationen der Werte von A_1, A_3 und A_4 mit der Energie, die bei der Wasserbildung frei wird: $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + A_w$, die bei dem Ablauf der verschiedenen Wassergasreaktionen zu gewinnenden Arbeitswerte berechnen:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 = A_5 = \frac{2A—A_w}{2} \quad (5)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 = A_6 = \frac{2A_4—A_w}{2} \quad (6)$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 = A_7 = A_3 + A_w \quad (7)$$

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlenwerte von A bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt

t	$A_5(CO, H_2O \rightarrow CO_2, H_2)$	$A_6(C, H_2O \rightarrow CO, H_2)$	$A_7(C, H_2O \rightarrow CO_2, H_2)$
17°	+ 7970 cal	— 19 150 cal	— 11 200 cal
500	+ 3750 „	— 4 140 „	— 388 „
1000	— 630 „	+ 11 310 „	+ 10 700 „
1250	— 2790 „	+ 18 910 „	+ 16 150 „
1500	— 4895 „	+ 26 010 „	+ 21 190 „

Der technische Wert dieser Reaktionen ist speziell der, aus fester Kohle ein möglichst hochwertiges brennbares Gasgemisch zu erhalten. Der Prozeß (6), bei dem zwei brennbare Gase entstehen, ist daher wertvoller, als der Prozeß (7), bei dem mit Kohlendioxyd verdünnter Wasserstoff sich bildet. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wird mit steigender Temperatur des Generators das nach (6) erhaltene Gas wertvoller, da die Abnahme der freien Energie im Vergleich zu (7) schneller wächst.

Der technische Wassergasprozeß wird so durchgeführt, daß man nach dem Verfahren

von Dellwik-Fleischer durch einen Schacht glühender Kohlen abwechselnd Luft und Wasserdampf hindurchbläst. Der Vorgang des Luftblasens, bei welchem unter großer Wärmeentwickelung vorwiegend Kohlendioxyd entsteht, bewirkt starke Weißglut der Kohlen. Beim Einblasen von Wasserdampf wird in einem endothermischen Prozeß Wassergas erzeugt, bei dem die Kohlen sich wieder abkühlen.

Brennstoffelemente. Wie aus der Tabelle Seite 882 hervorgeht, ist die bei der vollständigen Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure zu gewinnende Energie am größten, wenn der Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur möglichst isotherm und reversibel geleitet wird. Dies ist praktisch in einer galvanischen Kombination denkbar. Es wurde daher von vielen Seiten versucht, die Verbrennungsenergie der Kohle elektromotorisch wirksam zu machen. Die Versuche, ein technisch brauchbares Brennstoffelement zu konstruieren, haben jedoch bis jetzt noch zu keinem praktischen Resultat geführt. Nach neueren Versuchen hat scheinbar nur eine solche Konstruktion Aussicht auf Erfolg, welche mit gasförmigen Brennstoffen arbeitet unter Verwendung geeigneter Ueberträger für den Luftsauerstoff.

13. Kohlenstoff, Sauerstoff und Halogene. Kohlenoxydchlorid $COCl_2$ ist als das Chlorid der Kohlensäure $CO(OH)_2$ aufzufassen. Das einfache Chlorid, die Chlorkohlensäure ist in freiem Zustand nicht bekannt, sondern nur ihre Ester. Chlorkohlenoxyd entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor bei erhöhter Temperatur oder bei niedriger bei Gegenwart eines Katalysators. Als solcher kann das Licht dienen, wie Davy beobachtete, als er ein Gemisch von gleichen Teilen Kohlenoxyd und Chlor bestrahlen ließ. Kohlenoxydchlorid erhielt daher den Namen „Phosgen". Andere Bildungsweisen des Phosgens beruhen auf der Oxydation von Chlorkohlenstoffverbindungen

Das Phosgen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von stark zu Tränen reizendem beißendem Geruch und Geschmack. Die Dichte ist unter Normalbedingungen 3,505. Durch Abkühlen ist das Gas leicht zu einer Flüssigkeit zu kondensieren, die bei 8,2° siedet und bei 0° die Dichte 1,432 hat. Der Erstarrungspunkt liegt bei —118°. Die Verbrennungswärme beträgt 41000 cal, die Bildungswärme aus den Elementen 55140 cal und die Wärmetönung bei der Entstehung aus CO und Cl_2 + 26140 cal. In kaltem Wasser ist Phosgen etwas löslich, die Lösung zersetzt sich jedoch leicht unter Bildung von Kohlendioxyd und Salzsäure. In organischen Lösungsmitteln, speziell Toluol, ist es reichlich löslich und kommt als Toluollösung in den Handel, da für manche Zwecke das flüssige reine Kohlenoxychlorid wegen seines niedrigen Siedepunktes unbequem ist.

Die Bildung aus Kohlenoxyd und Chlor ist umkehrbar. Daher ist das Gas bei 503° zu 67%, bei 603° zu 92% in seine Komponenten dissoziiert. Beide entgegengesetzte Reaktionen sind durch das Licht zu beschleunigen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Kohlenoxychlorid durch ultraviolette Strahlen schon merklich in seine Bestandteile gespalten.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen des Phosgens sind durch die für Säurechloride charakteristische Eigenschaft bedingt, ihr Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen. Dadurch wird das Chlorkohlenoxyd in der organischen synthetischen Chemie zu einem äußerst wertvollen Reagens.

Der Nachweis des Phosgens kann durch seine Eigenschaften, besonders durch den äußerst charakteristischen Geruch ziemlich scharf geschehen. Die quantitative Bestimmung kann nach der Hydrolyse auf irgendeine Bestimmungsart der Chlor- oder Wasserstoffionen zurückgeführt werden.

Kohlenoxybromid entsteht nicht so leicht wie das Chorid und kann nur auf Umwegen erhalten werden. Es ist eine farblose, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Die Dichte ist bei 15° 2,45, der Siedepunkt 64 bis 65°. Von Wasser wird die Substanz in analoger Weise wie Phosgen zersetzt.

14. Kohlenstoff und Schwefel. Die Verbindungen Schwefelkohlenstoff CS_2 und Kohlenoxysulfid COS sind schon beim Artikel „Schwefel" beschrieben worden.

15. Kohlenstoff und Stickstoff. 15a) Cyan. Kohlenstoff und Stickstoff können sich in äquimolekularen Verhältnissen zu einer gasförmigen Verbindung Cyan vereinigen, die nach ihrer Dampfdichte die Zusammensetzung C_2N_2 und das Molekulargewicht 52 hat. Bei ihrer Reduktion geht die Verbindung in das Aethylendiamin über, in der die beiden Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Daraus ist zu schließen, daß die Muttersubstanz, das Cyan, die Konstitution NC—CN hat. Cyan entsteht aus den Elementen unter starker Wärmeabsorption. Die direkte Bildung ist daher nur bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten. Es entsteht daher auch im elektrischen Kohlenbogen. Außerdem bildet es sich bei der Zersetzung organischer stickstoffenthaltender Stoffe. Zur Darstellung erhitzt man Quecksilbercyanid, das dann nach der Gleichung $Hg(CN)_2 = Hg + 2C_2N_2$ zerfällt. Außerdem kann man es auch durch die Zersetzung anderer Cyanide gewinnen.

Cyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Die Dichte beträgt unter Normalbedingungen 1,80395 und ein Liter wiegt 2,3261 g. Das Gas ist ziemlich leicht zu kondensieren. Der Dampfdruck beträgt bei —20,7° 1 Atmosphäre, bei 0° 2,37 und bei 15° 4,04 Atmosphären. Die kritische Temperatur ist 124° und der kritische Druck 61,7 Atmosphären. Beim Abkühlen unter —35° erstarrt das flüssige Cyan zu einer farblosen strahlig kristallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei —34,4° liegt. Die Verdamp-

fungswärme des flüssigen Cyans beträgt 5360 cal und die Verbrennungswärme 259600 cal. Danach ist die Bildungswärme —70000 cal, Cyan ist also eine ausgesprochene endotherme Verbindung.

Wasser nimmt ungefähr das 4,5fache seines Volumens an Cyan auf. Die Lösungen sind sehr unbeständig und färben sich beim Stehen unter Zersetzung dunkel.

Das Dissoziationsgleichgewicht $C_2N_2 \rightleftarrows 2C + N_2$ ändert sich mit wachsender Temperatur zugunsten der Bildung des Cyans. Wenn trotzdem bei den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens nur spurenweise Cyan ansteht, so hat dies seinen Grund darin, daß sich bei Gegenwart der geringsten Spuren Wasser Cyanwasserstoff bildet. Das Cyan geht besonders bei erhöhter Temperatur leicht in eine feste polymere Modifikation, das Paracyan, über. Beim Erhitzen spaltet sich dieser Stoff wieder in Cyangas. Er zeigt viele Reaktionen des Cyans, nur finden sie viel langsamer statt. Die Molekulargröße und die Konstitution des Polymeren ist noch nicht aufgeklärt.

Cyangas verbrennt an der Luft mit einer pfirsichblütenfarbigen Flamme, die von einem bläulichen Saum umgeben ist. Der innere Kern entspricht der Verbrennung zu Kohlenoxyd, während in dem äußeren Saum Kohlensäure entsteht. Die Verbrennung des Cyans zu Kohlenoxyd ist unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, so daß bei Anwendung trockener Luft bei einer gespaltenen Flamme der blaue äußere Teil der Flamme verschwindet. Die Explosion von Cyan-Sauerstoffgemischen wurde sehr eingehend untersucht.

Cyan vereinigt sich mit Fluor, Chlor und Wasserstoff. In wässerigen Lörungen findet Verseifung zu organischen Säuren statt, so bildet sich aus C_2N_2 die Oxalsäure $(COOH)_2$.

Cyan ist ein sehr giftiges Gas, dessen Wirkung ähnlich ist wie die der Blausäure.

Die Erkennung des Cyans geschieht durch seine physiologischen Eigenschaften und spektroskopisch sehr charakteristisch durch die Beobachtung der Flamme. Die quantitative Bestimmung geschieht nach den Methoden der organischen Elementaranalyse.

15b) **Cyanwasserstoff** ist eine Verbindung aus äquimolekularen Teilen C, N und H, welche nach ihrer Analyse und Dampfdichtebestimmungen die Formel CNH hat.

Die Konstitution dieser Verbindung kann entweder die eines Nitrils der Ameisensäure sein, d. h. der Wasserstoff ist direkt mit dem Kohlenstoff verbunden: $H—C \equiv N$, oder eines Imids des Kohlenoxyds. In letzterem Falle ist der Wasserstoff mit dem Stickstoffatom verbunden und der Kohlenstoff tritt in der Verbindung zweiwertig auf $H—N = C$. Es ist nur eine Form des Cyanwasserstoffs bekannt, während seine Derivate, besonders die Ester in den beiden verschiedenen Formen zu existieren vermögen. Da die direkten Abkömmlinge der Cyanwasserstoffsäure, die Cyanide, durch behandeln mit den Halogenalkylen sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung zu reagieren vermögen, so muß man annehmen, daß die Muttersubstanz **tautomer** ist, d. h. daß das Wasserstoffatom nicht an eine feste Stellung gebunden ist, und zwischen der Nitrilform mit vierwertigen Kohlenstoff und der Amidform mit zweiwertigen Kohlenstoff schwingt.

Cyanwasserstoff findet sich in Verbindung mit Zuckern als Glykoside, und auch im freien Zustand in Pflanzen vor. Das bekannteste Glykosid ist das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin. Cyanwasserstoff bildet sich häufig aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen bei erhöhter Temperatur. Besonders leicht findet diese Zersetzung bei Gegenwart von metallischem Kalium statt, welches dabei in Cyanid übergeht. Diese Reaktion wird als empfindlicher Nachweis des Stickstoffs in organischen Stoffen benutzt, da die Cyangruppe nach Ueberführung in Ferrocyanid durch die Berlinerblaureaktion sehr leicht nachgewiesen werden kann. Kohlenstoff geht bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens in Cyanwasserstoff über, wenn man Stickstoff mit Wasserstoffverbindungen oder Ammoniak zuführt. Auch wenn der Kohlenstoff schon mit Wasserstoff verbunden ist, wie es im Acetylen und Methan der Fall ist, entsteht im Kohlenbogen mit Stickstoff oder Ammoniak leicht Cyanwasserstoff. Die Darstellung geschieht am besten durch Zersetzung der Cyanide, besonders der Blutlaugensalze.

Cyanwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von betäubendem bittermandelölartigem Geruch und außerordentlicher Giftigkeit. Die Dichte ist bei 0° 0,7115. Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck liegt bei 26,5°, aber auch schon bei 4,5° beträgt der Dampfdruck schon eine halbe Atmosphäre. Das Arbeiten mit der wasserfreien Säuren ist also sehr gefährlich. Bei —15° erstarrt der Cyanwasserstoff zu einer weißen faserigen Masse. Der Schmelzpunkt wird durch Druck erhöht und beträgt bei 4000° schon 50,1°.

Die Verdampfungswärme ist 5700 cal. Die Verbrennungswärme 158600 und die Bildungswärme —30200 cal. Die chemische Konstante nach **Nernst** ist 4,425. Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Cyanwasserstoffs ist höher als Wasser. Sie hat mit etwa 95 den höchsten Wert aller bis jetzt untersuchter Substanzen. Hiermit stehen auch die Eigenschaften als Lösungs- und Ionisierungsmittel im Einklang, denn die elektrolytische Dissoziation einer großen Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen wurde größer als beim Wasser gefunden.

Cyanwasserstoff mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis. Die

Lösung in Wasser hat die Eigenschaft einer schwachen Säure, welche auch als Blausäure bezeichnet wird (wegen ihrer Darstellung aus Berlinerblau). Die Blausäure ist mit der Dissoziationskonstante 13,2 10^{-10} die schwächste aller anorganischer Säuren. Die geringe Stärke zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Indikatoren. Die Blausäure wird durch jede andere Säure, auch Kohlensäure, aus ihren Salzen ausgetrieben, welche daher an CO_2-haltiger Luft nach Blausäure riechen. Die Cyanide der Alkalien sind in ihrer wässerigen Lösung weitgehend hydrolysiert. Die elektrolytische Dissoziation unter Abspaltung von Cyanions CN' ist ziemlich beträchtlich. Das Ion verhält sich in vielen Punkten ähnlich wie die Halogenionen, z. B. bildet es mit Silberion eine unlösliche Verbindung AgCN.

Die Neigung zur Bildung von Komplexen ist beim schwachen Cyanion äußerst stark ausgebildet, so vereinigt es sich sehr begierig mit Neutralteilen wie AgCN zu dem stärkeren komplexen Anion $Ag(CN)_2'$. Mit Eisen bildet es sehr wichtige komplexe Anionen, das Ferrocyanion $Fe(CN)_6''''$, und das Ferricyanion $Fe(CN)_6'''$, welche im gelben und roten Blutlaugensalz vorkommen. Cyanwasserstoff verbrennt an der Luft mit schwach leuchtender violetter Flamme. Mit den Halogenen vereinigt er sich unter Bildung der entsprechenden Halogencyanverbindungen Chlorcyan CNCl, Bromcyan CNBr und Jodcyan CNJ.

Blausäure ist eines der heftigsten Gifte. Etwa 0,00001 des Blutgewichtes reicht aus, einen Hund zu töten. Für Menschen sind im allgemeinen schon 0,05 g tödlich. Die sehr schnell aufeinander erfolgenden Symptome der Blausäurevergiftungen sind konvulsivische Zuckungen und Krämpfe, Empfindungslosigkeit, Aufhören der Atmung und der Herztätigkeit.

Der Nachweis der Cyanwasserstoffsäure geschieht durch die Berlinerblauprobe. Die Methode ist noch bei einer Verdünnung auf $^1/_{50000}$ anwendbar. Noch empfindlicher, bis $^1/_{4000000}$, ist die Ueberführung des Cyanions in Rhodanion durch Schwefelammonium und Versetzen mit Ferrisalz, wobei eine blutrote Färbung entsteht. Die quantitative Bestimmung kann entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch geschehen.

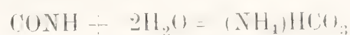
Die Eigenschaften der erwähnten Halogencyanverbindungen, die allgemein aus Cyanwasserstoff oder den Cyaniden durch Einwirkung der Halogene entstehen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	CNCl	CNBr	CNJ
Siedepunkt	+12,7°	61,3°	über 100°
Schmelzpunkt	—6°	+52°	+146,5°

Durch Reduktionsmittel gehen die Verbindungen wieder leicht in Cyanwasserstoff über. Sie sind in ganz reinem Zustand beständig, polymerisieren sich aber, besonders leicht bei Gegenwart von Wasserstoffion zu wahrscheinlich trimolekularen Produkten, den Cyanurhalogeniden $C_3N_3X_3$. In ihrem chemischen Verhalten sind die Halogencyanverbindungen einander sehr ähnlich. Es sind sehr reaktionsfähige Stoffe, die in der synthetischen organischen Chemie Verwendung finden.

15c) Cyan mit Sauerstoff und Wasserstoff. Die Cyansäure NCOH bildet sich bei der Zersetzung der Cyanate oder bei der Kondensation der Dämpfe der Cyanursäure bei möglichst tiefer Temperatur. Die freie Säure hat wahrscheinlich die Konstitution O = C = N — H, ist also eine Isosäure. Die normale Säure N ≡ C — OH scheint nicht existenzfähig zu sein.

Die Cyansäure ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die sich in Wasser unter Bildung einer sauren Lösung löst, welche das Cyanation CON' enthält. Sie ist außerordentlich zersetzlich und geht mit Wasser in Ammoniumbikarbonat über:



$$CONH + 2H_2O = (NH_4)HCO_3$$

Nur der undissoziierte Anteil zersetzt sich in dieser Weise, so daß verdünnte Lösungen beständiger sind als konzentrierte. Durch Wasserstoffionen wird die Dissoziation zurückgedrängt und dadurch die Zersetzung befördert. Auf Zusatz von Säuren entwickeln daher Cyanate Kohlendioxyd wie Karbonate. Ammoniumcyanat ist wegen seiner Umwandlung in Harnstoff historisch interessant. Diese Umwandlung, die Wöhler im Jahre 1828 entdeckte, erregte großes Aufsehen, denn sie stellte den ersten Weg dar, um von einer anorganischen Verbindung direkt zu einer Substanz zu gelangen, die ein charakteristisches Produkt des tierischen Stoffwechsels war.

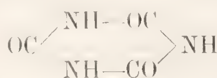
Eine wichtige Reaktion der Cyansäure ist ihre Polymerisation zu Cyamelid und Cyanursäure. Wenn man den Dampf der Cyansäure auf tiefe Temperatur abkühlt, so entsteht flüssige Cyansäure. Oberhalb 150° entsteht Cyansäure und unterhalb dieser Temperatur Cyamelid

Der qualitative Nachweis der Cyansäure beruht auf dem Eintreten der CO_2-Entwickelung beim Versetzen mit Säuren. Gleichzeitig bildet sich das Ammoniumsalz der angewandten Säure. Die quantitative Bestimmung erfolgt über das flockige Silbersalz.

Cyamelid (CONH) entsteht aus flüssiger Cyansäure bei Temperaturen über 0° unter Wärme und Lichtentwickelung. Es bildet ein amorphes unlösliches Pulver. Da es nicht unzersetzt in Dampfform übergeht, ist das Molekulargewicht noch nicht bekannt.

Cyanursäure ist sehr wahrscheinlich

trimolekulare Cyansäure $C_3O_3N_3H_3$. Man stellt sich die Substanz als ein ringförmiges Trikarbonimid vor



Zur Darstellung unterwirft man Harnstoff einer immer mehr über seinen Schmelzpunkt hinaus gesteigerten Temperatur, solange noch Ammoniak entweicht.



Die Löslichkeit in Wasser ist bei 8° 0,15 % Die wässerige Lösung hat schwach saure Eigenschaften. Als dreibasische Säure vermag die Cyanursäure ein neutrales und zwei saure Salze zu bilden.

Knallsäure ist eine der Cyansäure isomere Verbindung, welche die Konstitution eines Oxims des Kohlenoxyds hat. C = N—OH. Sie wird durch Zersetzung des Quecksilbersalzes gewonnen, welches durch Zufügen von Alkohol zu einer Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure dargestellt wird. Die Knallsäure und das Quecksilbersalz sind äußerst explosive Verbindungen.

Das Knallquecksilber $Hg(CNO)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ explodiert durch Stoß und Schlag mit großer Heftigkeit und findet als Initialzündmasse für andere Sprengstoffe ausgedehnte Verwendung. Bei der Zersetzung des Salzes werden 161000 cal frei, was seine große Unbeständigkeit erklärt.

15d) Cyan mit Schwefel und Wasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure CNSH ist das Schwefelanaloge der Cyansäure und entsteht aus den Cyaniden durch Behandlung mit schwefelhaltigen Substanzen. Die Säure ist ebenso wie die Cyansäure tautomer, da von ihr wahre Ester dargestellt werden können, welche sich von der Formel NC—SH ableiten und Senföle, welche die Isocyansäure SC = NH zur Muttersubstanz haben.

Die Rhodanwasserstoffsäure, die durch Zersetzung der Rhodanide mit Säuren frei dargestellt werden kann, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer bei 5° schmelzenden Kristallmasse erstarrt. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt —19000 cal, aus C_2N_2, S und H +17200 cal und aus HCN und S +5800 cal.

Die wässerige Lösung hat sauere Eigenschaften. Sie enthält das einwertige Anion CNS′, welches in vieler Hinsicht, den Halogen- und Cyanionen ähnelt. Rhodanwasserstoffsäure ist eine fast ebenso starke Säure wie die Halogenwasserstoffsäuren und ist in wässeriger Lösung sehr weitgehend dissoziiert. Die Dissoziationskonstante ist bei 25° 4,81. In verdünnter wässeriger Lösung ist die Säure ziemlich gut haltbar, während die wasserfreie Substanz sich schon bei geringer Erwärmung stürmisch unter Bildung von Cyanwasserstoff, eines Polymerisationsproduktes der Isopersulfocyansäure und anderer Produkte zersetzt.

Der Nachweis des Rhodanions geschieht durch die intensiv blutrote Färbung des Ferrisalzes. Die quantitative Bestimmung geschieht am einfachsten titrimetrisch nach Volhard mit Silbernitrat unter Anwendung der roten Eisenfärbung als Indikator.

Literatur. ***Berguis,*** *Nachbildung der Entstehungsprozesse der Steinkohle. Halle 1913.* — ***Ferd. Fischer,*** *Lehrbuch der chemischen Technologie. Leipzig 1903.* — ***Haber,*** *Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München-Berlin 1905.* — ***J. H. van't Hoff,*** *Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig 1881.* — ***Moissan,*** *Chimie minerale. Paris.* ***Le Chatelier,*** *Vom Kohlenstoff. Halle 1913.* — ***Nernst,*** *Theoretische Chemie. Stuttgart 1913.* — ***Ost,*** *Chemische Technologie, 1903.* — ***Pollitzer,*** *Nernstsches Wärmetheorem. Stuttgart 1912.* — ***Smith,*** *Anorganische Chemie. Karlsruhe 1913.* — ***Weigert,*** *Kohlenstoff in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig 1909.*

Fritz Weigert.

b) Silicium.

Si. Atomgewicht 28,30.

1. Vorkommen. 2. Geschichte. 3. Darstellung. 4. Eigenschaften. 5. Verwendung. 6. Analytische Chemie. 7. Spezielle Chemie. 8. Thermochemie. 9. Kolloidchemie.

1. Vorkommen. Das Silicium ist eines der verbreitetsten Elemente auf der Erde. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor, aber in Verbindung mit Sauerstoff bildet es als Kieselsäureanhydrid einen wichtigen Bestandteil vieler Gesteine. Außerordentlich groß ist auch die Zahl und Masse der in der Natur vorhandenen kieselsauren Salze, der Silikate. Auch fast alle Pflanzen enthalten Kieselsäure als unentbehrlichen Bestandteil, besonders reich an Kieselsäure sind die Gräser, Schachtelhalme, das Stroh der Getreidearten und die Panzer der Diatomeen. Im tierischen Organismus findet man ebenfalls geringe Mengen Kieselsäure. Spektralanalytisch ließ sich die Anwesenheit des Siliciums auf der Sonne und vielen Sternen nachweisen.

2. Geschichte. Das elementare, amorphe Silicium wurde im Jahre 1823 von Berzelius entdeckt, welcher ihm den Namen „Kiesel" gab. Diese Bezeichnung hat sich bis heute in den Namen Kieselsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure usw. erhalten, dagegen wird das Element selbst und in seinen Halogenverbindungen „Silicium" genannt. Sehr frühzeitig ist der Mensch mit den Verbindungen des Siliciums, vor allem mit dem Kieselsäureanhydrid (Feuerstein) bekannt

geworden, aus welchem er die verschiedensten Gegenstände, besonders Waffen, verfertigte. In der Entwickelungsgeschichte der Menschheit wird mit dem Namen „Steinzeit" die Periode bezeichnet, während welcher ausschließlich der Stein (Feuerstein) das Material war, aus dem Werkzeuge, Waffen und Schmuck verfertigt wurde. Das kristallisierte Silicium wurde zuerst im Jahre 1854 gleichzeitig von St. Claire-Deville und Wöhler dargestellt.

3. Darstellung. 3a) Von amorphem Silicium. Während man früher durch Reduktion von Siliciumchlorid oder -fluorid mit Kalium oder Natrium, ferner auch durch Reduktion von Kieselfluornatrium mit diesen Metallen ein unreines amorphes Silicium darstellte, reduziert man jetzt Siliciumdioxyd (Quarzsand) mit Magnesium. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO.$$

Bei Verwendung der dieser Gleichung entsprechenden Mengen Quarzsand und Magnesium wird die Reaktion außerordentlich heftig und es entsteht neben Silicium auch Magnesiumsilicid. Man setzt deshalb den nach obiger Gleichung berechneten Mengen noch ein Viertel Magnesiumoxyd zu und stellt den mit diesem Gemisch gefüllten Tiegel in einen vorher zur Rotglut erhitzten Perrotschen Ofen, worauf nach 2 bis 3 Minuten lebhafte Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt und das amorphe Silicium sorgfältig damit gewaschen und schließlich im Wasserstoffstrom zu schwacher Rotglut erhitzt. Auf diese Weise erhält man ein 96- bis 97proz. amorphes Silicium. Noch reiner erhält man es bei Verwendung von gefällter Kieselsäure und chemisch reinem Magnesium.

3b) Von kristallisiertem Silicium. Verschiedene Metalle wie Silber, Zinn und vor allem Aluminium und Zink lösen, wenn sie geschmolzen sind, amorphes Silicium auf und beim Erkalten scheidet sich das Silicium zum größten Teil, und zwar in kristallisierter Form wieder aus. Durch Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit einem dieser Metalle gelingt also die Ueberführung in kristallisiertes Silicium. Es ist aber nicht nötig, zuerst amorphes Silicium herzustellen, vielmehr erhält man kristallisiertes Silicium direkt durch Reduktion von Kaliumsiliciumfluorid mit überschüssigem Aluminium oder mit Natrium und Zink. Am besten schmilzt man 40 g Kaliumsiliciumfluorid mit 120 g Aluminium im Eisentiegel eine halbe Stunde im Perrotschen Ofen. Nach dem Erkalten wird das Aluminium in Salzsäure gelöst und es hinterbleibt kristallisiertes Silicium. Auch nach dem Goldschmidtschen Verfahren läßt sich kristallisiertes Silicium herstellen, wenn man ein Gemisch von 400 g Aluminium, 360 g Siliciumdioxyd und 500 g Schwefel durch eine Zündkirsche entzündet.

4. Eigenschaften. 4a) Des amorphen Siliciums. Amorphes Silicium ist ein braunes in Wasser unlösliches Pulver vom spezifischen Gewicht 2,35 bei 15°. Es zieht aus der Luft Wasser an, welches es erst bei Rotglut vollständig wieder abgibt. Die spezifische Wärme, welche bei 21° zu 0,214 gefunden wurde, ist größer als die des kristallisierten Siliciums. Im Gebläse läßt sich amorphes Silicium leicht schmelzen, im elektrischen Ofen verdampft es.

4b) Des kristallisierten Siliciums. Kristallisiertes Silicium bildet schwarze, stark metallisch glänzende reguläre Oktaeder oder Blättchen, die wie Graphit aussehen. Es ist sehr spröde und hart, Härte 7, und ritzt Glas. Spezifisches Gewicht $D_{10}^{10} = 2{,}39$. Die spezifische Wärme ist bei niedrigeren Temperaturen stark abhängig von der Temperatur, erst bei 250° erreicht sie einen nahezu konstanten Grenzwert. Bei —184° wurde sie zu 0,0876, bei —39,7° zu 0,136, zwischen 12° und 100° zu 0,176 und bei 252° zu 0,203 bestimmt. Die Atomwärme ist bei 300° gleich 5,75, also nur wenig kleiner als das Dulong- und Petitsche Gesetz verlangt. Von allen Elementen hat das Silicium die kleinste Kompressibilität, nämlich $0{,}16 . 10^{-6}$ pro Megabar. Kristallisiertes Silicium leitet die Elektrizität wie Graphit und es tritt beim Durchgang des Stromes Erwärmung ein. Mit steigender Temperatur wird der Widerstand geringer, bei 800° ist er auf das 0,4-fache des Widerstandes bei 0° gesunken.

Das Silicium tritt in seinen Verbindungen ausschließlich vierwertig auf. Einige Verbindungen, die auf eine niedrigere Valenz hindeuten, lassen sich ebenfalls unter der Annahme konstanter Vierwertigkeit des Siliciums konstitutiv erklären. Im periodischen System steht das Silicium mit dem Atomgewicht 28 in der zweiten Horizontalreihe und in der vierten Gruppe. Nicht nur mit den Elementen derselben Gruppe, sondern vor allem auch mit dem Bor, dem ersten Element der dritten Gruppe, zeigt das Silicium eine gewisse Aehnlichkeit. Die Analogie mit dem Kohlenstoff ist erkennbar in der Existenz verschiedener allotroper Modifikationen des Siliciums und in dem physikalisch und chemisch ähnlichen Verhalten der Wasserstoff- und Halogenverbindungen. Auch vermag es, als Zentralatom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden, optisch aktive Verbindungen zu bilden; dagegen hat das Siliciumatom

nicht mehr die hervorragende Eigenschaft des Kohlenwasserstoffatoms, sich mit sich selbst zu längeren Ketten zu verbinden. In der großen Neigung zur Bildung komplexer sauerstoffhaltiger Verbindungen (der Polykieselsäuren) zeigt sich die Aehnlichkeit des Siliciums mit dem Bor, während durch den leichten Uebergang verschiedener Hydroxylverbindungen in den kolloidalen Zustand und die Existenz der Kieselfluorwasserstoffsäure die Analogie des Siliciums mit den übrigen Elementen der vierten Gruppe deutlich zutage tritt. Die Tendenz zur Ionenbildung ist sehr gering und nur indirekt daran zu erkennen, daß aus den Siliciumhalogeniden auf Zusatz von Wasser Hydroxylverbindungen entstehen. Hingegen sind komplexe Anionen, die durch Anlagerung anderer Ionen an Siliciumionen entstehen, in großer Zahl bekannt.

5. Verwendung. Elementares Silicium wird dem Stahl und Schmiedeeisen zugesetzt, um deren Festigkeit zu erhöhen. Es verbindet sich mit dem Eisen und beeinflußt die Eigenschaften derselben ebenso wie Kohlenstoff, wenn auch bedeutend schwächer. Von den Verbindungen des Siliciums findet vor allem das Dioxyd ausgedehnte Verwendung. Als Quarz dient es wegen seiner Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht zur Herstellung von Linsen und Prismen für optische Instrumente. Aus geschmolzenem Quarz, dem Quarzglas, werden für chemische Zwecke Apparate fabriziert, die sich durch große Indifferenz gegen Temperaturveränderungen und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe auszeichnen. Kieselgur dient zur Herstellung von Wasserglas, Emaille, Ultramarin und bei der Fabrikation von Dynamit zum Aufsaugen des flüssigen Nitroglyzerins. Auch Silikate werden vielfach verwandt, so zur Herstellung von Tonwaren, Glas, Zement usw. Die Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff, Carborundum genannt, ist wegen ihrer außerordentlichen Härte ein geschätztes Schleifmaterial, das sogar den Diamantstaub ersetzen kann.

6. Analytische Chemie. Qualitativ läßt sich das Silicium bezw. die Kieselsäure am besten auf trockenem Wege nachweisen. Bringt man die auf Kieselsäure zu prüfende Substanz als grobes Pulver in eine geschmolzene Phosphorsalzperle, so lösen sich nur die basischen Bestandteile auf, während die Kieselsäure als weiße, gallertartige Masse (Kieselskelet) in der Perle suspendiert bleibt. Es ist aber zu beachten, daß viele Silikate, vor allem die Zeolithe, sich vollständig klar in der Perle auflösen, während andere Mineralien, die keine Kieselsäure enthalten, das Skelett geben. Deshalb ist es zweckmäßig, die auf Kieselsäure zu prüfende Substanz zuerst mit Soda zu schmelzen, die Schmelze mit Salzsäure einzudampfen und den dann in Wasser unlöslichen Rückstand in der Phosphorsalzperle zu prüfen

Quantitativ wird das Silicium fast immer als Siliciumdioxyd bestimmt. Es handelt sich aber meistens darum, die Kieselsäure von basischen Bestandteilen zu trennen. Hierfür gibt es verschiedene Methoden:

1. Durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade lassen sich die Zeolithe aufschließen. Das fein gepulverte Mineral wird mit konzentrierter Salzsäure zur staubigen Trockne verdampft und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Die unlöslich gewordene Kieselsäure wird nun abfiltriert und das Filtrat nochmals zur Trockne verdampft, da es noch merkliche Mengen Kieselsäure enthalten kann. Nachdem die eventuell noch abgeschiedene Kieselsäure ebenfalls filtriert und gewaschen ist, wird das Filter im Platintiegel naß verbrannt und die vor dem Gebläse geglühte Kieselsäure nach dem Erkalten gewogen.

2. Durch Schmelzen mit einem Gemisch gleicher Teile Natrium- und Kaliumkarbonat werden alle nach der vorigen Methode nicht aufschließbaren Silikate aufgeschlossen und die Kieselsäure in lösliches Alkalisilikat übergeführt. Die Schmelze behandelt man nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure, dampft die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, und verfährt dann ebenso wie oben beschrieben.

3. Das Aufschließen mit Flußsäure und verdünnter Schwefelsäure wird angewandt, wenn es sich um die Bestimmung von Alkalien in Silikaten handelt.

Eine vollständige, exakte Silikatanalyse gehört zu den schwierigsten Operationen der analytischen Chemie und es sind sehr viele Methoden dafür im Gebrauch je nach der Natur und Zusammensetzung des Silikates. Eine ausgezeichnete Beschreibung von Silikatanalysen findet man in: F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II.

7. Spezielle Chemie. Silicium löst sich in vielen geschmolzenen Metallen, z. B. Zink, Aluminium, Zinn, Blei, Kadmium, Gold, Silber, auf und scheidet sich beim Erkalten der Metalle fast vollständig wieder aus.

100 Teile Zink lösen bei:

600°	650°	730°	800°	850°	
0,06	0,15	0,57	0,92	1,62	Teile Silicium.

Mit anderen Metallen, wie den Erdalkalien, Magnesium, Mangan, Kupfer, Eisen, Nickel, Platin u. a. bildet es chemische Verbindungen, die Silicide.

Amorphes wie kristallisiertes Silicium verbindet sich beim Erhitzen mit Wasserstoff zu SiH_4; in Sauerstoff verbrennt Silicium bei 400°, mit Stickstoff verbindet es sich in der Glühhitze. Von den Halogenen greift Fluor schon in der Kälte, die übrigen beim Erwärmen an. Auch die Halogenwasserstoffe reagieren beim Erhitzen mit Silicium. Wässerige Säuren, einschließlich Flußsäure, wirken nicht ein, dagegen werden beide Modifikationen des Siliciums leicht von verdünnten Alkalien gelöst.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Silicomethan, SiH_4. Durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Magnesiumsilicid, $SiMg_2$, welches durch Erhitzen von gepulvertem, trockenem Quarzsand mit Magnesium entsteht, erhält man ein an der Luft selbstentzündliches Gas, welches Wasserstoff, Silicomethan und Silicoäthan enthält. Kühlt man dieses Gemisch durch flüssige Luft ab, so werden nur die beiden Siliciumwasserstoffe verflüssigt und, wenn man dann wieder langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, so erhält man gasförmiges Silicomethan und das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Silicoäthan bleibt zurück. Durch wiederholtes Fraktionieren erhält man dann reines Silicomethan.

Sofort rein erhält man es beim Erwärmen des aus absolutem Alkohol und Silicochloroform dargestellten Orthosilicoameisensäureäthylesters mit Natrium.



$$4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4.$$

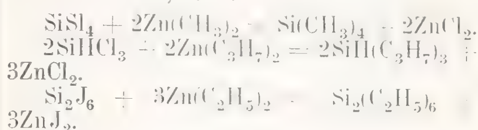
Das Natrium wird bei der Reaktion nicht verändert. Man fängt das Gas über Quecksilber auf. Silicomethan ist farblos und an der Luft nicht selbstentzündlich. Durch gelindes Erwärmen und durch Druckerniedrigung aber tritt Entzündung ein. Bei —200° erstarrt das verflüssigte Gas. Der kritische Punkt liegt nahe bei 0°.

Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das Gas entsteht unter Wasserstoffentwickelung fester Siliciumwasserstoff Si_2H_3. Dieser ist gelb gefärbt und entzündet sich durch Stoß.

Silicoäthan, Si_2H_6, wird aus Magnesiumsilicid, wie oben beschrieben, hergestellt. Es ist eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, die bei +52° siedet und schwerer ist als Wasser. Durch Abkühlen mit flüssiger Luft entstehen Kristalle, die bei —138° schmelzen. Bei Luftabschluß erhitzt, zersetzt es sich erst über 100°.

Siliciumalkylverbindungen. In diesen Verbindungen tritt die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff deutlich hervor, denn sie verhalten sich bei vielen Reaktionen ganz wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. So entstehen durch Einwirkung von Chlor Substitutionsprodukte, die sich wie Alkylchloride verhalten, indem sie mit Wasser siliciumhaltige Alkohole und mit Natriumacetat Essigsäureester liefern.

Dargestellt werden die Siliciumalkyle durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Siliciumhaloide, z. B.



$$SiCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)_4 + 2ZnCl_2.$$

$$2SiHCl_3 + 2Zn(C_3H_7)_2 = 2SiH(C_3H_7)_3 + 3ZnCl_2.$$

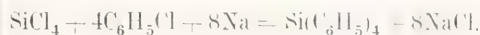
$$Si_2J_6 + 3Zn(C_2H_5)_2 = Si_2(C_2H_5)_6 + 3ZnJ_2.$$

Auch durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumhaloide und Alkylchloride in ätherischer Lösung entstehen Siliciumalkyle:



$$SiCl_4 + 4C_2H_5Cl + 8Na = Si(C_2H_5)_4 + NaCl,$$

eine Reaktion, die ebenso, entsprechend der Fittigschen Synthese, zur Darstellung von Siliciumarylverbindungen dient.

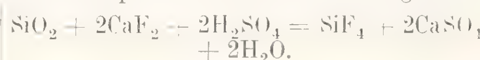


$$SiCl_4 + 4C_6H_5Cl + 8Na = Si(C_6H_5)_4 + 8NaCl.$$

Die Siliciumalkyle sind beständige, in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeiten. Die Siliciumaryle dagegen sind meist feste kristallisierte Substanzen.

Verbindungen mit den Halogenen.

Siliciumfluorid, SiF_4, wird meistens durch Erwärmen eines Gemisches von Sand und Flußspat mit Schwefelsäure hergestellt.

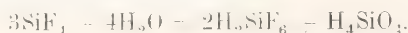


$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O.$$

Es enthält dann stets geringe Mengen Fluorwasserstoff, von dem es durch Ueberleiten über erhitzte Glaswolle und nachfolgendes Abkühlen auf —60° befreit werden kann. Bei der Darstellung und Reinigung ist jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen.

Sehr reines Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen von gut getrocknetem Bariumsiliciumfluorid, $BaSiF_6$.

Es ist ein farbloses, stechend riechendes und an der Luft stark rauchendes Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muß. Der kritische Punkt liegt bei —1,5°. Beim Abkühlen unter Atmosphärendruck verdichtet es sich bei —97° zu einer festen amorphen Masse, die beim Erwärmen direkt in den Gaszustand übergeht. Siliciumfluorid ist sehr beständig und wird auch beim Durchschlagen elektrischer Funken nicht zersetzt. Konzentrierte, wässerige Flußsäure absorbiert das Gas ohne Abscheidung von Kieselsäure unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Beim Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser entsteht unter Abscheidung von Kieselsäure und starker Wärmeentwickelung ebenfalls Kieselfluorwasserstoffsäure.



$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6. Die wasserfreie Verbindung ist nicht bekannt. Wässerige Lösungen entstehen beim Auflösen von Kieselsäure in wässeriger Flußsäure.



$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O.$$

Gewöhnlich aber stellt man die Säure durch Einleiten von Siliciumfluorid, welches aus Sand, Flußspat und Schwefelsäure entwickelt wird, in Wasser her (siehe oben). Um eine Verstopfung der Gaszuleitungsröhre durch ausgeschiedene Kieselsäure zu vermeiden, läßt man das Gas unter Quecksilber austreten, über dem sich Wasser befindet. Es entstehen so verdünnte Lösungen, die zwar konzentriert werden können, doch bleibt dann das Verhältnis SiF_4:HF im allgemeinen nicht mehr 1:2. Beim Kochen konzentrierterer als 13,3prozentiger Lösungen (720 mm Druck) ist der Dampf reicher an SiF_4 als an HF. Die zurückbleibende Lösung reichert sich demnach an Flußsäure an und vermag Glas zu ätzen. Ist umgekehrt die Lösung verdünnter als 13,3prozentig, so enthält der Dampf mehr HF als SiF_4 und es entsteht in der Lösung Kieselsäure, die zunächst kolloidal gelöst bleibt und erst nach und nach ausfällt.

Spez. Gewicht	1,0161	1,0491	1,0834	1,119	1,1941
Prozentgehalt	2	6	10	14	22

Molekulare Leitfähigkeit Δ bei 25°.

v	2	4	8	16	64	256	1024
Δ	216	260	281	304	342	377	495

Die Säure ist also ziemlich stark, doch läßt die enorme Zunahme des molekularen Leitvermögens erkennen, daß in verdünnten Lösungen Hydrolyse eintritt. Die Beweglichkeit des Anions SiF_6'' ist bei 22° 54,7. Verdünnte wässerige Lösungen lassen sich in Glasgefäßen aufbewahren.

Beim Abkühlen konzentrierter Lösungen entstehen die Hydrate $H_2SiF_6 . 2H_2O$ und $H_2SiF_6 . 4H_2O$.

Silicofluoroform, $SiHF_3$, entsteht beim Erhitzen von Silicochloroform mit Zinntetrafluorid in einer Kupferbombe bei 220° oder mit Titantetrafluorid bei 120°. Es ist ein farbloses Gas, welches sich durch Abkühlen zu einer bei —80° siedenden Flüssigkeit verdichten läßt. Durch weitere Abkühlung erhält man bei —110° schmelzende Kristalle. Silicofluoroform ist brennbar und bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Von Wasser wird es in Kieselsäure, Flußsäure und Wasserstoff zersetzt.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, kann durch Erhitzen von Silicium oder eines Gemisches von geglühter Kieselsäure und Kohle im Chlorstrom dargestellt werden. Durch Schütteln mit Quecksilber wird es von überschüssigem Chlor befreit und durch Destillation gereinigt. Auch durch Erhitzen des Reaktionsproduktes aus Kieselsäure und Magnesium im Chlorstrom läßt es sich bequem darstellen. Bei dieser Reaktion entsteht auch Si_2Cl_6, von dem es durch fraktionierte Destillation getrennt wird. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 57 bis 58° siedet und bei —89° erstarrt. Die kritische Temperatur liegt bei 230°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Tetrachlorids $D_4^{15} = 1,493$. Es dissoziiert nicht beim Erhitzen auf hohe Temperatur. Beim Durchleiten eines Gemisches von Siliciumtetrachlorid und Luft durch ein glühendes Porzellanrohr entstehen Siliciumoxychloride. Siliciumtetrachlorid kann über Natrium oder Kalium destilliert werden, da die Alkalimetalle es auch bei 200° nicht zersetzen. Bei Rotglut dagegen tritt heftige Reduktion zu amorphen Silicium ein. Ebenso reduzieren bei Rotglut Zink und Silber. Von Wasser wird es in der Kälte sofort unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt.



$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Wirkt Wasserdampf bei Rotglut ein, so entsteht kristallisiertes Siliciumdioxyd. Alle Metalloxyde, reagieren mit $SiCl_4$ unter Bildung von SiO_2 oder Silikaten und Metallchloriden. Bei Einwirkung von Alkoholen entstehen Kieselsäureester.

Additionsverbindungen. $SiCl_4 . 6NH_3$ bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf $SiCl_4$. Mit Phosphorwasserstoff entstehen nur bei tiefer Temperatur beständige Verbindungen.

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, auch Siliciumtrichlorid oder Siliciumsesquichlorid genannt, wird durch Einwirkung von Chlor oder Quecksilberchlorid auf eine Lösung von Si_2J_6 in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 146 bis 148° siedet und bei —14° zu weißen, bei —1° schmelzenden Kristallblättern erstarrt. Spezifisches Gewicht bei 0° 1,58. Von Wasser wird es zersetzt, bei 0° entsteht dabei Silicooxalsäure.

Siliciumoktochlorid, Si_3Cl_8, entsteht in geringer Menge bei der Chlorierung von Silicium bei 300°. Es ist eine bei 210 bis 215° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser unter Bildung von Silicomesoxalsäure zersetzt wird.

Silicochloroform, $SiHCl_3$. Durch direkte Substitution kann es aus dem Silicomethan nicht erhalten werden. Zur Darstellung erhitzt man (nicht bis zur Rotglut) kristallisiertes Silicium im trockenen Salzsäurestrom. Durch Fraktionierung wird es vom gleichzeitig entstehenden Siliciumtetrachlorid getrennt. Auch durch Erhitzen

des Reaktionsproduktes aus Siliciumdioxyd und Magnesium im Salzsäurestrom kann Silicochloroform dargestellt werden, wenn man das Reaktionsprodukt zuvor zur Entfernung des Magnesiumoxyds mit verdünnter Salzsäure behandelt und trocknet. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 33⁰ siedet und bei —134⁰ erstarrt. Spezifisches Gewicht bei 15⁰ 1,3438.

Das Erhitzen des Gases in einer indifferenten Atmosphäre führt zu dem Gleichgewicht: $4SiHCl_3 \rightleftarrows 3SiCl_4 + 2H_2 + Si$. An der Luft verbrennt es leicht. Durch Wasser wird es unter starker Wärmeentwickelung und Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Bei 0⁰ entsteht mit Wasser Silicoameisensäureanhydrid. In vielen organischen Lösungsmitteln ist es unzersetzt löslich. Durch Halogene bilden sich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Tetrahalogenverbindungen. Mit absolutem Alkohol entsteht Orthosilicoameisensäureäthylester.

Siliciumoxychlorid, Si_2OCl_4, kann durch Ueberleiten von Chlor und Sauerstoff über kristallisiertes Silicium unterhalb 800⁰ oder beim Durchleiten von Siliciumtetrachlorid und Luft durch ein auf Weißglut erhitztes Porzellanrohr dargestellt werden. Es ist eine bei 138⁰ siedende Flüssigkeit.

Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$, wird, entsprechend dem Chlorid, durch Erhitzen von Kieselsäure und Kohle im Bromstrom oder aus dem Reaktionsprodukt von Kieselsäure und Magnesium mit Brom dargestellt. Bei dem letzten Verfahren entsteht auch Silicobromoform, von dem es durch fraktionierte Destillation getrennt wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und bei 153 bis 154⁰ siedet. Spezifisches Gewicht bei 0⁰ 2,81. Von Wasser wird es zersetzt. Im Gegensatz zum Chlorid verpufft es mit Kalium heftig. Mit Ammoniak entsteht eine Additionsverbindung $SiBr_4 . 7NH_3$.

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6, stellt man durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Siliciumhexajodid her. Es ist eine bei 240⁰ siedende Flüssigkeit, die durch Spuren von Feuchtigkeit zersetzt wird.

Siliciumbromoform, $SiHBr_3$, entsteht neben Si_2Br_6 wie oben angegeben. Farblose, an der Luft rauchende und selbstentzündliche Flüssigkeit, die bei 115 bis 117⁰ siedet. Spezifisches Gewicht 2,7. Von Wasser wird es sofort zersetzt.

Siliciumchlorobromide, $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$ und $SiClBr_3$ können aus Bromwasserstoffgas und Siliciumtetrachlorid bei Rotglut dargestellt werden.

Siliciumtetrajodid, SiJ_4, wird entsprechend dem Chlorid und Bromid dargestellt. Es ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kristallisiert daraus in farblosen, regulären Oktaedern, die mit dem Kohlenstofftetrajodid isomorph sind und bei 120⁰ schmelzen. Von Wasser wird es zersetzt.

Siliciumhexajodid, Si_2J_6, ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Es entsteht aus dem Tetrajodid beim Erhitzen desselben mit fein verteiltem Silber auf 300⁰. Die Reaktionsmasse wird mit heißem Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Hexajodid durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. 100 Teile CS_2 lösen bei 27⁰ 26 Teile Si_2J_6.

Es bildet farblose, doppelbrechende, sechsseitige Säulen, die an der Luft rauchen und von Wasser zersetzt werden.

Silicojodoform, $SiHJ_3$, wird durch Ueberleiten von Jodwasserstoff und Wasserstoff über erhitztes kristallisiertes Silicium dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren läßt. Sie siedet unter 22 mm Druck bei 106⁰. Von Wasser wird Silicojodoform zersetzt, mit Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es in jedem Verhältnis mischbar. Spezifisches Gewicht bei 23⁰ 3,286.

Auch Chlorojodide und Bromojodide des Siliciums sind bekannt.

Siliciumrhodanid, $Si(CNS)_4$, entsteht beim Erhitzen von Bleirhodanid mit Siliciumtetrachlorid oder durch Erhitzen von Bleirhodanid mit einer Lösung von Siliciumtetrachlorid in Benzol am Rückflußkühler. Es bildet weiße Nadeln, die bei 142 bis 144⁰ schmelzen und von Wasser zersetzt werden.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2, kommt in der Natur kristallisiert als Quarz und seinen Varietäten Bergkristall, Amethyst, Rauchtopas, Chalcedon usw. vor; als Tridymit, als Christobalit und amorph als Opal und Hyalith. Diese letzten beiden Mineralien enthalten meistens noch Wasser, dessen Menge aber weder für dieselbe Varietät noch an demselben Ort konstant ist. Wahrscheinlich ist der Opal eine durch Zersetzung von Silikaten natürlich gebildete und allmählich erstarrte Kieselgallerte, die bald mehr, bald weniger oder fast gar kein Wasser enthalten kann.

Künstlich erhält man Siliciumdioxyd durch Verbrennen von Silicium oder durch Glühen der Kieselsäurehydrate, und zwar je nach der Temperatur amorph oder kristallisiert. Auch durch Einwirkung von Wasserdampf auf Siliciumtetrachlorid oder aus gelatinöser Kieselsäure mit Spuren von Salzsäure bei 350⁰ wurde kristallisiertes Siliciumdioxyd hergestellt. Von großer Bedeutung ist die Umwandlung amorpher Kieselsäure in kristallisierte für die künstliche Mineralsynthese.

Quarz kristallisiert hexagonal-tetartoedrisch-trapezoedrisch, er ist die unterhalb 900° stabile Modifikation des Siliciumdioxyds. Spezifisches Gewicht $D_4^{20} = 2{,}68$. Härte 7. Der Ausdehnungskoeffizient bei 20° ist in Richtung der Hauptachse $7{,}485 . 10^{-6}$, senkrecht zur Hauptachse $13{,}72 . 10^{-6}$. Bei etwa 550° tritt plötzliche starke Ausdehnung ein, deshalb zerspringen Quarzkristalle oft bei dieser Temperatur. Der Quarz ist doppelbrechend. Die Brechungsexponenten bei 15° gegen Luft für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl sind für Natriumlicht ($\mu\mu = 589{,}3$) $n_o = 1{,}54426$ und $n_{eo} = 1{,}55337$. Der Quarz besitzt die Fähigkeit, die Polarisationsebene der Strahlen, welche parallel zur optischen Achse hindurchgehen, zu drehen. Die Stärke der Drehung ist abhängig von der Dicke der durchstrahlten Schicht, von der Wellenlänge des Lichtes und von der Temperatur. Die Drehung einer 1 mm dicken, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte beträgt für Natriumlicht ($\mu\mu = 589{,}3$) $\pm$ 21,723°. Die Drehungsrichtung steht im Zusammenhang mit der Enantiomorphie der Kristalle. Bei den rechtsdrehenden Kristallen liegen die Rhombenflächen rechts, bei den linksdrehenden Kristallen links über den Trapezflächen. Man unterscheidet demnach Rechtsquarze von Linksquarzen.

Der Tridymit ist die oberhalb 1000° stabile Modifikation des Siliciumdioxyds. Während Quarz bei hoher Temperatur in Tridymit übergeht, findet umgekehrt die Umwandlung von Tridymit in Quarz nicht statt. Tridymit hat das spezifische Gewicht 2,30, seine Härte ist ungefähr gleich der des Quarzes. Er kristallisiert rhombisch, bei 130° wird er hexagonal.

Christobalit steht dem Quarz näher als dem Tridymit. Er kristallisiert quadratisch, bei 75° wird er optisch regulär.

Amorphes Siliciumdioxyd entsteht durch Glühen der aus Silikaten mittels Säuren abgeschiedenen Kieselsäurehydrate. Es ist ein weißes, in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure, unlösliches Pulver, dessen Härte geringer ist als die des Quarzes. Spezifisches Gewicht bei 20° 2,22.

Quarzglas. Erhitzt man kristallisiertes oder amorphes Siliciumdioxyd in der Knallgasflamme oder im elektrischen Ofen, so wird es zunächst bei 1600° zähflüssig und dann bei 1750° dünnflüssig. Der Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen und wieder erkalteten Siliciumdioxyds, des sogenannten Quarzglases, ist außerordentlich klein, zwischen 0° und 1000° = $5{,}4 . 10^{-7}$. Deshalb verwendet man das Quarzglas neuerdings vielfach zur Herstellung chemischer Apparate und Geräte. Das in der Knallgasflamme zähflüssige Siliciumdioxyd läßt sich wie Glas verarbeiten. Ausgezeichnet sind solche aus Quarzglas verfertigten Apparate dadurch, daß sie vollständig unempfindlich gegen Temperaturschwankungen sind. Man kann sie auf Rotglut erhitzen und sofort in Wasser tauchen, ohne daß sie zerspringen. Quarzgefäße sind auch sehr widerstandsfähig gegen Säuren (ausgenommen Flußsäure) und Salzlösungen und man benutzt sie daher sehr oft an Stelle der teuren Platingefäße. Von alkalischen Flüssigkeiten dagegen werden die Quarzgefäße leicht angegriffen. Wegen der großen Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht wird das Quarzglas zur Herstellung von Quecksilberlampen verwandt, durch welche starke photochemische Wirkungen erzielt werden können.

Kieselsäure. Vom Siliciumdioxyd kennt man zahlreiche Hydrate, doch sind dieselben wohl nicht als chemische Individuen anzusehen, denn sie geben beim Erwärmen leicht Wasser ab, und zwar kontinuierlich. Es läßt sich also kein bestimmter Punkt feststellen, bei dem das eine Hydrat in das andere übergeht.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Siliciumtetrachlorid oder Siliciumfluorid entsteht ein gallertartiger, weißer Niederschlag



$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4$$

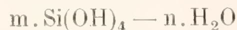
und auch beim Zersetzen von Alkalisilikaten mit Säuren entsteht der gleiche Niederschlag



$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O = Si(OH)_4 + 2NaCl.$$

Wird der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Aether und Benzol behandelt, so hat er annähernd die Zusammensetzung $Si(OH)_4$. Diesem Hydrat, welches als Orthokieselsäure anzusprechen wäre, wird aber durch Alkohol Wasser entzogen und ebenso verliert es Wasser durch längeres Pressen zwischen Fließpapier. Die lufttrockene Kieselsäure enthält etwa 16,65 Proz. Wasser, also weniger als der Formel für die Metakieselsäure H_2SiO_3 entspricht. Der Wassergehalt ist jedoch abhängig von der Art und Dauer des Trocknens.

Von dem Hydrat $Si(OH)_4$, der Orthokieselsäure, läßt sich nach der allgemeinen Formel



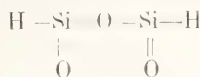
$$m . Si(OH)_4 - n . H_2O$$

die außerordentlich große Zahl der Polykieselsäuren ableiten. Wenngleich diese Polykieselsäuren frei nicht hergestellt werden können, so sind doch zahlreiche natürlich vorkommende und künstlich darstellbare Silikate als Salze dieser Säuren anzusehen.

Die Kieselsäure gehört zu den schwächsten anorganischen Säuren. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich und darin weitgehend hydrolysiert. Trotzdem Messungen über die Elektroaffinität ihrer Ionen nicht ausgeführt sind, läßt sich die geringe Stärke der Kieselsäure daran erkennen, daß selbst die schwache Kohlensäure aus den Lösungen der Alkalisilikate Kieselsäure abzuscheiden vermag und daß ein Ammoniumsilikat nicht darstellbar ist. Aus thermochemischen Messungen folgt, daß die Kieselsäure, im Gegensatz zu allen anderen Säuren, keine bestimmte Basizität besitzt, wodurch sich auch die außerordentlich verschiedene Zusammensetzung der natürlichen Silikate erklärt. Bei hoher Temperatur erscheint die Kieselsäure, hauptsächlich weil das Oxyd schwer flüchtig ist, viel stärker als in wässeriger Lösung. Beim Zusammenschmelzen von Alkalikarbonaten mit Kieselsäure wird Kohlensäure ausgetrieben.

Siliciumoxyhydride.

Silicoameisensäureanhydrid, $H_2Si_2O_3$, bildet sich, wenn reines Silicochloroform in Wasser von 0⁰ destilliert wird. Der entstandene Niederschlag wird mit Eiswasser gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann auf 150⁰ erhitzt. Diese Bildungsweise entspricht ganz der Entstehung der Ameisensäure aus Chloroform und Wasser, nur spaltet die frei nicht existenzfähige Silicoameisensäure Wasser ab und geht in das Anhydrid über. Da keine Salze der Säure bezw. ihres Anhydrides existieren, so nimmt man an, daß der Wasserstoff direkt an Silicium gebunden ist und schreibt dem Anhydrid die Konstitution



zu. Bis 300⁰ ist das Anhydrid beständig, bei höherem Erhitzen entweicht Wasser und Silicomethan und es bleibt Siliciumdioxyd zurück, das durch gleichzeitig entstandenes Silicium braun gefärbt ist. Wird es an der Luft hoch erhitzt, so verbrennt es. Flußsäure und wässerige alkalische Lösungen lösen es unter Wasserstoffentwickelung, gegen andere Säuren ist es sehr beständig. Es wirkt stark reduzierend; so wird Kaliumpermanganat entfärbt, Silber- und Goldsalze werden zu den Metallen, Schwefeldioxyd zu Schwefel reduziert.

Silicooxalsäure, $H_2Si_2O_4$. Läßt man Siliciumhexachlorid längere Zeit in einer mit Eis gekühlten Platinschale stehen, so entsteht durch den Wasserdampf der Luft eine feste, weiße, salzsäurehaltige Masse. Durch Zerreiben, Behandeln mit Eiswasser und Trocknen im Vakuum erhält man daraus Silicooxalsäure von 96 bis 97 Prozent.

Die Säure ist ziemlich explosiv. Auf dem Platinblech erhitzt tritt unter Funkensprühen lebhafte Verpuffung ein. Auch beim Reiben der Substanz mit einem harten Gegenstand kann Verpuffung eintreten. In wässerigen Alkalihydroxydlösungen löst sich die Säure, ohne selbst Salze zu bilden, unter Wasserstoffentwickelung. Silicooxalsäure wirkt ebenfalls reduzierend.

Silicomesoxalsäure, $H_4Si_3O_6$, entsteht durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf Siliciumoctochlorid bei starker Eiskühlung. Die Säure ist sehr leicht zersetzlich, schon die Berührung mit einem Tuche kann den Zerfall unter Funkensprühen verursachen. In Wasser ist die Säure unlöslich, in Alkalien löst sie sich unter Wasserstoffentwickelung.

Verbindungen des Siliciums mit Schwefel.

Siliciumdisulfid, SiS_2, erhält man am besten durch Erhitzen von reinem amorphen Silicium mit der dreifachen Menge Schwefel auf Rotglut im hessischen Tiegel. Das Rohprodukt wird durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt und es bildet dann farblose, seideglänzende Nadeln. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu SiO_2 und SO_2. Von Wasser wird es unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Siliciummonosulfid, SiS, wird durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Teil Ferrosilicium mit 2 Teilen Schwefel durch einen Strom von 80 Ampère hergestellt und durch Sublimation gereinigt. Es ist eine kompakte schwarze Masse vom spezifischen Gewicht $D_4^{15} = 1{,}835$ oder pulverförmig und gelb. Die gelbe Form ist nur über 1000⁰ beständig, doch gelingt es durch schnelle Abkühlung der Dämpfe, die gelbe Form auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten. Beide Formen werden durch Wasser zersetzt.

Siliciumchlorosulfid, $SiSCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Siliciumdisulfid im Chlorstrom und wird durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Es bildet große farblose Prismen, die bei 74 bis 75⁰ schmelzen. Von feuchter Luft wird es zersetzt, mit Wasser reagiert es stürmisch unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

Siliciumchlorohydrosulfid, $SiCl_3SH$, entsteht beim Durchleiten von $SiCl_4$-Dampf und Schwefelwasserstoff durch ein glühendes Porzellanrohr. Vom unveränderten Siliciumtetrachlorid wird es durch fraktionierte Destillation getrennt. Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 96⁰ siedet. Von Wasser wird es zersetzt, mit

Alkohol entsteht die Verbindung $Si(OC_2H_5)_3$ $.SH$.

Siliciumsulfobromid, $SiSBr_2$. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in Siliciumtetrabromid, dem ein Körnchen Aluminiumbromid zugesetzt wurde, tritt bei 150⁰ stürmische Reaktion ein. Das dabei in einer Ausbeute von 20 Prozent entstandene Siliciumsulfobromid wird durch fraktionierte Destillation vom unveränderten Siliciumtetrabromid getrennt. Es bildet große farblose, tafelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 93⁰. Siedepunkt 150⁰ bei 18 mm Hg. An feuchter Luft rauchen die Kristalle stark, von Wasser werden sie explosionsartig zersetzt.

Silicosulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, gleicht nur in der Zusammensetzung, nicht aber in seinem chemischen Verhalten der entsprechenden Kohlenstoffverbindung, dem Sulfoharnstoff. Silicosulfoharnstoff bildet sich bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf in Benzol gelöstes Siliciumsulfobromid bei starker Kühlung. Das gleichzeitig entstandene Ammoniumbromid wird durch flüssiges Ammoniak entfernt. Silicosulfoharnstoff ist ein weißes Pulver, das allmählich Ammoniak und Schwefelwasserstoff abgibt. Von Wasser wird es viel leichter zersetzt als Thioharnstoff.

Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff.

Siliciumnitrid, Si_3N_4. Wird Silicium im Stickstoffstrom auf Weißglut erhitzt, so vereinigen sich beide Elemente. Es entsteht auf diese Weise das Nitrid Si_3N_4, welches aber meistens mit Siliciumdioxyd verunreinigt ist. Es entsteht auch beim Erhitzen von Silicam in einer Stickstoffatmosphäre auf 1200 bis 1300⁰.

Siliciumamid, $Si(NH_2)_4$, entsteht durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Siliciumtetrachlorid, wobei die Temperatur nicht über 0⁰ steigen darf. Das gleichzeitig entstandene Ammonchlorid wird durch Waschen mit flüssigem Ammoniak entfernt. Das weiße Siliciumamid ist nur unterhalb 0⁰ und bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig.

Siliciumimid, $Si(NH)_2$, entsteht unter Ammoniakabspaltung aus dem Amid über 0⁰. Das weiße Pulver ist bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft beständig.

Silicam, Siliciumstickstoffimid, $Si_2N_3H_2$. Wird Siliciumimid in Stickstoff auf 900⁰ erhitzt, so bildet sich daraus unter Ammoniakabspaltung Silicam. Es ist ein weißes Pulver, das durch Wasser nicht zersetzt wird.

Siliciumstickstoffhydrid, SiNH, konnte nur in unreinem Zustand bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Silicochloroform bei starker Abkühlung und absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft erhalten werden. Denn bei der Reinigung vom gleichzeitig entstandenen Ammonchlorid durch flüssiges Ammoniak bleiben nur 85 Proz. der Verbindung unzersetzt. Siliciumstickstoffhydrid verhält sich ähnlich wie das Silicoameisensäureanhydrid. Es wirkt wie dieses stark reduzierend und wird von Wasser und Alkalihydroxyden leicht zersetzt.

Siliciumkarbid, SiC. Amorphes Siliciumkarbid entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von einem Teil kristallisierten Silicium mit zwei Teilen Siliciumdioxyd in einem gut schließenden Tiegel aus Retortenkohle auf Rotglut. Dieser Tiegel steht in einem weiteren aus feuerfestem Ton hergestellten Tiegel und dieser wiederum in einem dritten Tiegel. Zwischen diesen Tiegeln befindet sich Ruß. Das so erhaltene grüne, amorphe Karbid muß zur Entfernung des Siliciumoxyds mit Flußsäure behandelt werden.

Kristallisiertes Siliciumkarbid oder Carborundum kann chemisch rein durch direkte Vereinigung von Silicium mit Kohlenstoff im Gebläseofen bei 1200 bis 1400⁰ dargestellt werden. Bei der Reduktion von Siliciumdioxyd mit Kohle im elektrischen Ofen entsteht bei Anwendung chemisch reiner Substanzen ein fast farbloses Karbid.

Technisch wird Carborundum in großen Mengen nach dem Verfahren von Acheson durch Erhitzen eines Gemisches von Siliciumdioxyd mit Koks, Tonerde und Kochsalz im elektrischen Ofen hergestellt. Hierbei entsteht auch amorphes Karbid, das technisch wertlos ist. Wegen seiner außerordentlich großen Härte dient das kristallisierte Karbid als Schmirgelersatz zur Herstellung von Schleifrädern.

Siliciumkarbid kristallisiert in hexagonalen Tafeln, die fast so hart sind wie Diamant. Härte 9,5. Sie ritzen Stahl und Rubin leicht. Spezifisches Gewicht 3,12. Das kristallisierte Karbid ist eine außerordentlich beständige Verbindung. Die Kristalle können vor dem Gebläse geglüht werden, ohne daß auch nur spurenweise Oxydation eintritt. Sauerstoff wirkt bei 1000⁰ noch nicht ein, Chlor bei 600⁰ nur oberflächlich. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Flußsäure, welches kristallisiertes Silicium löst, wirkt ebenso wie andere Mineralsäuren nicht ein. Durch geschmolzenes Aetzkali wird das Karbid unter Bildung von Alkalisilikat und Alkalikarbonat zersetzt.

Siliciumdikarbid, SiC_2, entsteht, wenn Aethylen über auf Weißglut erhitztes Silicium geleitet wird.

Siloxikon ist ein Gemisch verschiedener Siliciumkarbidoxyde, das ähnlich wie das Carborundum durch Erhitzen eines Gemisches von Sand, zerstoßenem Koks und Sägespänen im elektrischen Ofen dargestellt wird. Es bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



$$2SiO_2 + 5C = Si_2C_2O + 3CO.$$

Siloxikon wird im großen hergestellt und dient zur Herstellung feuerfester Geräte. Von sauren und basischen Lösungen, von Feuergasen und flüssigen Metallen wird es nicht angegriffen.

Silicophosphorsäure, $SiO_2 . P_2O_5$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von getrockneter Kieselsäuregallerte mit Metaphosphorsäure oder bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Orthophosphorsäure. Die farblosen, durchsichtigen Oktaeder sind in kochendem Wasser nicht löslich.

8. Thermochemie. Bildungswärmen.

$Si_{krist.} + 2H_{2\,gasf.} = SiH_{4\,gasf.} + 24,8$ Cal.
$Si_{krist.} + 2F_{2\,gasf.} = SiF_{4\,gasf.} + 239,8$ „
$Si_{krist.} + 2Cl_{2\,gasf.} = SiCl_{4\,gasf.} + 122,0$ „
$Si_{krist.} + O_{2\,gasf.} = SiO_{2\,fest} + 191$ „
$Si_{krist.} + C_{amorph.} = SiC_{krist.} + 2,0$ „

9. Kolloidchemie. Ein Siliciumhydrosol entsteht, wenn äußerst fein zerriebenes Silicium abwechselnd mit verdünnten Säuren und Alkalien behandelt und zwischen jeder Operation mit destilliertem Wasser gewaschen wird. Auf diese Weise erhält man ein braunes Hydrosol des Siliciums, das durch vorsichtigen Zusatz eines Elektrolyten (NH_4Cl) in ein plastisches Gel umgewandelt werden kann. Dieses Gel wird zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen benutzt.

Hydrosol und Hydrogel der Kieselsäure. Versetzt man eine Lösung von Natriumsilikat mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so bleibt alle Kieselsäure kolloidal gelöst. Dialysiert man die Lösung gegen destilliertes Wasser, so diffundieren durch die aus Pergamentpapier bestehende Scheidewand Kochsalz und Salzsäure und man erhält nach einigen Tagen eine Lösung, die keine Chlorreaktion mehr gibt und die durch Kochen bis auf 12 Prozent Kieselsäure konzentriert werden kann, ohne daß sich Gel ausscheidet. Die Lösung enthält immer noch etwas Alkali, von dem sie nicht befreit werden kann.

Reiner erhält man eine Lösung kolloidaler Kieselsäure, wenn man den mit einem trockenen indifferenten Gase verdünnten Dampf von Siliciumtetrachlorid durch Einleiten in Wasser unter Umrühren hydrolysiert. Die entstandene Salzsäure wird durch Dialyse entfernt und man erhält eine klare Lösung, die ohne Gelabscheidung bis zu 9 Prozent im Vakuum konzentrierbar ist.

Das Kieselsäurehydrosol besitzt bei alkalischer oder sehr schwach saurer Reaktion negative Ladung, bei stärker saurer Reaktion hingegen positive Ladung. Es wandert also beim Stromdurchgang im ersten Falle nach der Anode, im zweiten nach der Kathode. Das Hydrosol ist isoelektrisch bei äußerst schwach saurer Reaktion und dann wenig empfindlich gegen Zusatz von Elektrolyten. Da mehrwertige Kationen auf negative Hydrosole, mehrwertige Anionen dagegen auf positive Hydrosole besonders stark fällend wirken, so wird das Siliciumhydrosol bei Gegenwart von Ammoniak durch Bariumchlorid, bei Gegenwart von Salzsäure durch Kaliumsulfat augenblicklich gefällt. Das Gel der Kieselsäure vermag in Lösung befindliche kleine Mengen von Alkalien fast vollkommen zu adsorbieren. Größere Mengen von Alkalien, auch Ammoniak, peptisieren das Gel. Kohlensaure Salze werden vom Gel zum Teil zersetzt, es wird Alkali aufgenommen und eine diesem äquivalente Menge Bikarbonat geht in Lösung. Sogar Calciumkarbonat wird auf diese Weise zersetzt. Die Löslichkeit des Kieselsäuregels ist abhängig von der Art der Herstellung, vom Alter des Gels und von der Art der Entwässerung derart, daß aus verdünnter Lösung frisch dargestelltes Gel und nicht getrocknetes leichter löslich ist als aus konzentrierter Lösung hergestelltes, älteres und getrocknetes.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, Abtlg. 2.* — ***Gmelin-Krauts*** *Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, Abtlg. 1.*

Julius Gewecke.

c) Titan.

Ti. Atomgewicht 48,1.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichtliches. 4. Aufschluß der Titanmineralien. 5. Darstellung und Eigenschaften des Metalles. 6. Allgemeine Charakteristik. 7. Nachweis und Bestimmung. 8. Verwendung. 9. Verbindungen des zweiwertigen Titans. 10. Verbindungen des dreiwertigen Titans. 11. Verbindungen des vierwertigen Titans. 12. Verbindungen mit Kohlenstoff.

1. Atomgewicht. Die internationale Atomgewichtskommission führt seit 1899 für Titan das Atomgewicht 48,1 an. B. Brauner befürwortet in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie den Wert Ti = 48,08 und schätzt seine Unsicherheit nicht höher als einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle. Das Atomgewicht steht im Einklang mit der Regel von Avogadro, der Lehre vom Isomorphismus, dem periodischen Gesetz

der Elemente und ungefähr mit der Regel von Dulong-Petit.

2. **Vorkommen.** Titanverbindungen sind im Mineralreich überaus verbreitet, treten aber fast immer nur in kleineren Mengen und meist mit Eisenerzen vergesellschaftet (Ferrotitanat + Ferrioxyd) auf. Titan ist ein häufiger Bestandteil des Ackerbodens und wird von vielen Pflanzen assimiliert. Das wichtigste und häufigste Titanerz ist der tetragonale Rutil, TiO_2, der mit Zinnstein, Polianit, Plattnerit, Thorit und Zirkon isomorph ist. TiO_2 kommt ferner noch in einer rhombischen Form als Brookit und in einer zweiten tetragonalen Form als Anatas vor.

3. **Geschichtliches.** Das Oxyd des Titans wurde zuerst um das Ende des 18. Jahrhunderts unabhängig von Gregor und von Klaproth aus verschiedenen mineralischen Gemengen isoliert und von letzterem als Titanerde bezeichnet. Die Reindarstellung der Titansäure gelang Rose. Infolge der hohen Beständigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen des Titans, die leicht im Hochofen („Hochofenwürfel") entstehen, wurden diese lange für das freie Metall gehalten. Diesbezügliche Aufklärung brachten erst Untersuchungen von Berzelius im Jahre 1825, die jedoch unbeachtet blieben, und von Wöhler im Jahre 1849. Einigermaßen reines Titan ist erst von Moissan mit Hilfe des elektrischen Ofens gewonnen worden. Die Darstellung ganz reinen Metalles hat sich als überaus schwierig herausgestellt, soll aber neuerdings gelungen sein.

4. **Aufschluß der Titanmineralien.** Die Gewinnung der Titanverbindungen aus den Mineralien läuft meist auf die Ueberführung in Titanate durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und die Trennung vom Eisen hinaus. Letztere kann durch Lösen der Schmelze in heißer verdünnter Flußsäure erfolgen; beim Erkalten kristallisiert schwer lösliches Kaliumfluotitanat aus, das leicht durch Umkristallisieren gereinigt und durch Fällen der Lösung mit Ammoniak in Titansäure übergeführt werden kann. Nach einem neuen Verfahren schmilzt man die Erze im elektrischen Ofen mit Kohle zusammen und führt das so gebildete Karbid durch Erhitzen im Chlorstrom in $TiCl_4$ über, das abdestilliert.

5. **Darstellung und Eigenschaften des Metalles.** Bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Kaliumtitanfluorid entsteht unter heftiger Reaktion das sogenannte amorphe Titan, ein unreines, dunkles, pulverförmiges Produkt. Nach Moissan im elektrischen Ofen dargestelltes Metall ist stets noch C-haltig, es zeigt glänzend weißen Bruch und ist sehr spröde. Ganz reines Metall soll nach Hunter zu erhalten sein, wenn man $TiCl_4$ mit Natrium unter Ausschluß von Sauerstoff in einer Eisenbombe auf Rotglut erhitzt. Das reine Metall gleicht im Aussehen dem polierten Stahl, ist in der Kälte hart und spröde, bei Rotglut schmiedbar. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 1800 und 1850°, die Dichte bei 17,5° ist 4,50, die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 100° 0,1462, die Atomwärme somit 7,03. Der Siedepunkt liegt sehr hoch; im elektrischen Ofen läßt sich das Metall destillieren.

Titan ist bei niederer Temperatur sehr luftbeständig, bei höherer verbrennt es zu TiO_2. Durch Einwirkung der Halogene bei mäßigem Erhitzen entstehen die entsprechenden Tetrahalogenverbindungen. Im Stickstoffstrom bildet sich bei 800° leicht Nitrid, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenstoff bei hoher Temperatur unter starker Lichtentwickelung Kohlenstoffstickstofftitan; mit Kohle allein entsteht Karbid. Titan vermag mit vielen Metallen Legierungen zu liefern.

Von verdünnter Salzsäure wird Titan gar nicht, von konzentrierter langsam, rascher beim Erwärmen zu Titano- oder Titanisalz gelöst. Aehnlich verhält sich verdünnte Schwefelsäure. Heiße konzentrierte Salpetersäure liefert unlösliche β-Titansäure.

6. **Allgemeine Charakteristik.** Titan bildet drei Verbindungsreihen, die sich von dem zweiwertigen Titano-Ion ($Ti^{\cdot\cdot}$), dem dreiwertigen Titani-Ion ($Ti^{\cdot\cdot\cdot}$) und dem vierwertigen Titan-Ion ($T^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) herleiten. $Ti^{\cdot\cdot}$-Verbindungen sind wenig beständig und ähneln den zweiwertigen Verbindungen des V, Cr (d. i. seinen rechten Nachbarelementen im periodischen System) und Fe. Das dreiwertige Titan zeigt Analogien zu den dreiwertigen Verbindungen der gleichen Elemente (Titanalaune).

Die beständigste Oxydationsstufe, in welche die beiden vorgenannten unter Ausübung stark reduzierender Wirkungen übergehen, ist die des vierwertigen Titans. Dieses nimmt in seinem allgemeinen Verhalten eine Mittelstellung zwischen Silicium und Zirkon ein. TiO_2 ist schwächer sauer als SiO_2 und zeigt bereits geringe basische Eigenschaften. Dennoch ist die Neigung des Ti^{IV} zur Bildung positiv vierwertiger Kationen noch eine sehr geringe, wie aus der Komplexbildung und Hydrolyse der Salze folgt.

Ueber das elektrochemische Verhalten des metallischen Titans ist wenig bekannt. Nach seinem Verhalten in Säuren scheint es unedler als Wasserstoff zu sein.

7. **Nachweis und Bestimmung.** Die farblosen Verbindungen des vierwertigen Titans werden in wässeriger Lösung durch Reduktion mit Zink und Säure oder hydroschweflige Säure in blaue oder violette Lösungen des dreiwertigen Titans

übergeführt, die an der Luft infolge von Oxydation allmählich wieder farblos werden. Zum Nachweis sehr geringer Spuren von Titan eignet sich die intensive Gelbfärbung (TiO_3), die Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer Lösung hervorruft. Die Borax- oder Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titan in der Oxydationsflamme farblos; in der Reduktionsflamme erhitzt, erscheint die noch heiße Perle gelb, nach dem Erkalten violett.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Titan mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und durch Glühen in TiO_2 übergeführt. Die Gelbfärbung mit H_2O_2 kann zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen dienen.

8. Verwendung. Titanverbindungen dienen als Beizmittel in der Wollfärberei, Baumwollfärberei und zum Färben von Leder. Die niederen Oxydationsstufen des Metalles können als Reduktionsmittel dienen. Es ist versucht worden, die hohe Neigung des Titans, mit Luftstickstoff Nitrid zu bilden, und dessen Zersetzung durch Wasserdampf der Ammoniakdarstellung nutzbar zu machen.

9. Verbindungen des zweiwertigen Titans, Titanoverbindungen. Sie sind noch wenig erforscht und infolge ihres hohen Reduktionsvermögens sehr unbeständig. Mit $TiCl_4$ in salzsaurer Lösung liefern sie sofort eine charakteristische Violettfärbung infolge von Trichloridbildung.

Titanochlorid, $TiCl_2$, bleibt als tiefschwarzes, in geringem Maße durch metallisches Titan verunreinigtes Pulver zurück, wenn man $TiCl_3$ im H_2-Strom erhitzt:



$$2\,TiCl_3 \rightleftarrows TiCl_2 + TiCl_4.$$

Das entstehende Tetrachlorid wird von dem indifferenten Gasstrom fortgeführt. $TiCl_2$ neigt dazu, an der Luft explosionsartig zu verpuffen. Mit verdünnten Säuren liefert es farblose Lösungen von $Ti^{\cdot\cdot}$-Salz, die sich an der Luft braun, dann violett färben und schließlich wieder farblos (Ti^{IV}) werden, während etwas Titanmetall als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Titanojodid, TiJ_2, wird bei der Reduktion von TiJ_4 mit Ag oder Hg erhalten. Schwarze, glänzende, unschmelzbare, sehr hygroskopische Blättchen von der Dichte 4,3 bei 20°, die von wässerigen Alkalien zersetzt, von Salzsäure in der Siedehitze zu einer blauen Flüssigkeit gelöst werden.

Titanohydroxyd, $Ti(OH)_2$, entsteht aus $Ti^{\cdot\cdot}$-Lösungen durch Fällung mit Alkali als schwarzer Niederschlag, der durch Oxydation an der Luft erst blau, dann weiß wird. Das entsprechende Oxyd ist in reinem Zustande noch nicht mit Sicherheit erhalten worden.

10. Verbindungen des dreiwertigen Titans, Titaniverbindungen, werden bei der Reduktion der Verbindungen des vierwertigen Titans mit Zink und Salzsäure oder mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin oder auf elektrolytischem Wege erhalten. Die Lösungen oxydieren sich leicht und vermögen die Ionen $Au^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ zu Metall, die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu den niederen Oxydationsstufen, Nitroverbindungen zu Aminen usw. zu reduzieren. $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen neigen zur Komplexbildung und Hydrolyse, aber in geringerem Maße als $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; die Farbe der Lösungen ist je nach der Natur der Komplexverbindungen violett oder grün.

Titanichlorid, $TiCl_3$, wird durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Wasserstoff erhalten:



$$2TiCl_4 + H_2 \rightleftarrows 2TiCl_3 + 2HCl.$$

Nach Stähler und Bachran leitet man zweckmäßig einen mit $TiCl_4$-Dampf beladenen H_2-Strom durch ein mit Wasser gekühltes Kupferrohr, in dessen Innern sich ein elektrisch zur hellen Rotglut erhitzter Silundumstab befindet (Prinzip der kaltwarmen Röhre). Das Trichlorid setzt sich dann als rotviolettes Pulver an der Innenwand des Kupferrohres fest. Zum Schutz vor Zersetzung muß es in trockner Kohlendioxydatmosphäre aufbewahrt werden. Es zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach



$$2TiCl_3 \rightleftarrows TiCl_4 + TiCl_2.$$

Aus wässerigen Lösungen des Salzes werden zwei verschiedene 6-Hydrate, ein violettes und ein grünes erhalten (ähnlich wie beim Chromchlorid).

Titanihydroxyd, $Ti(OH)_3.xH_2O$, wird sowohl als schwarzer, wie als kirschroter, braunroter oder blauer Niederschlag beschrieben. Beim Schütteln seiner wässerigen Aufschwemmung mit Luft oxydiert er sich unter Bildung von je 1 Mol. H_2O_2 auf 1 vom Ti aufgenommenes O-Atom.

Titanioxyd, Ti_2O_3, ist mit Fe_2O_3 isomorph.

Titannitride entstehen bei allen Reduktionen von Titanverbindungen, wenn der Luftstickstoff nicht peinlich ausgeschlossen ist. Das Nitrid TiN wird in reiner Form beim längeren Erhitzen von Titanchloridammoniakat im Ammoniakstrom als schön bronzefarbene Masse von der Dichte 5,17 bei 18° erhalten. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Wasserdampf spaltet das Nitrid Ammoniak ab. — Auch ein höheres Nitrid, Ti_3N_4, ist bekannt, das beim Erhitzen leicht in 3TiN + N zerfällt.

Titanischwefelsäureverbindungen. Werden schwefelsaure Titansalzlösungen elektrolytisch reduziert, so nehmen sie zuerst tintenartige Färbung, schließlich aber violettes, durchsichtiges Aussehen an. In der

Lösung entstehen Gemische schwefelsaurer Ti^{III}- und Ti^{IV}-Verbindungen komplexer Art; an glatten Platinelektroden (Ueberspannung!) läßt sich die Reduktion vollständig bis zur Ti^{III}-Stufe durchführen, nicht aber an platiniertem Platin.

In festem Zustande wurden u. a. isoliert die Verbindungen $Ti_2(SO_4)_3$, die sogenannte Titanischwefelsäure $Ti_3H(SO_4)_5 . 12\frac{1}{2}H_2O$ und deren NH_4- und Rb-Salz, sowie die Salze $CsTi(SO_4)_2.12H_2O$ und $RbTi(SO_4)_2.12H_2O$ vom Alauntypus.

II. Verbindungen des vierwertigen Titans, Titanverbindungen, bilden sich leicht aus allen anderen Wertigkeitsstufen des Metalles. In ihren Lösungen ist das Titan — allerdings wohl nur zum kleinen Teil — in Form von $Ti^{....}$-Kationen enthalten, vielfach jedoch in Form von komplexen Anionen, z. B. mit Weinsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoff.

Titantetrafluorid, TiF_4, ist ein sehr hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung auflöst. Die Lösung erleidet beim wiederholten Eindampfen Hydrolyse und scheidet dann basisches Salz ab.

Titanfluorwasserstoffsäure (H_2TiF_6?) ist nur in wässeriger Lösung beständig, gasförmiger oder verflüssigter Fluorwasserstoff ist ohne Einwirkung auf TiF_4. Die Fluotitanate entsprechen im allgemeinen dem Typus Me_2TiF_6 und sind zum Teil isomorph mit den entsprechenden Verbindungen von Si und Sn. Sie werden durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde oder -karbonate in stark HF-haltigen Titansäurelösungen erhalten.

Titantetrachlorid, $TiCl_4$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf metallisches, auch C-haltiges Titan oberhalb 300°. In reinem Zustande ist es eine wasserhelle Flüssigkeit von der Dichte 1,760 bei 0° und dem Siedepunkt 136,41° unter Normaldruck. Die Dampfdichte entspricht nahezu dem von der Formel $TiCl_4$ geforderten Wert.

Es raucht an feuchter Luft und besitzt stechenden Geruch. In Wasser löst es sich mit lebhafter Wärmeentwickelung. Seine hydrolytische Spaltung ist in mäßig verdünnter Lösung bedeutend, wird aber erst beim Erhitzen auf Siedetemperatur vollständig.

Es sind einige Salze der Titanchlorwasserstoffsäure, H_2TiCl_6, bekannt.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf $TiCl_4$ sollen die Oxychloride $TiCl_3OH$, $TiCl_2(OH)_2$, $TiCl(OH)_3$ zu erhalten sein.

Titanchlorid vermag eine Reihe von Stoffen, wie Ammoniak, Pyridin, Phosphoroxychlorid, Nitrosylchlorid u. a., unter Bildung von Additionsverbindungen anzulagern.

Titantetrabromid und -jodid verhalten sich ähnlich wie das Chlorid.

Titandioxyd, TiO_2. Ueber das natürliche Vorkommen s. o. Die drei natürlichen Formen lassen sich auch künstlich auf pyrochemischem Wege gewinnen. Oberhalb 1040° scheint Rutil, von 1040 bis 860° Brookit und darunter Anatas die stabile Form zu sein.

Amorphes Dioxyd entsteht beim Glühen des Hydroxydes oder anderer Verbindungen mit flüchtigen Bestandteilen. Es ist ein weißes, in der Hitze gelbes Pulver.

Spezifisches Gewicht des Anatas 3,60 bis 3,95, des Brookit 4,12 bis 4,23, des Rutil 4,18 bis 4,25, des amorphen Oxyds nach dem Glühen bei 600° 3,89 bis 3,95, nach dem Glühen bei 1000 bis 1200° 4,25. Der Schmelzpunkt der kristallinischen Modifikationen liegt bei 1560°. Die molekulare Bildungswärme beträgt 218,4 Cal.

Titanhydroxyd, Titansäure, $Ti(OH)_4.xH_2O$, zeigt ähnlich wie Zirkon- und Zinnsäure je nach den Darstellungsbedingungen verschiedenes Verhalten. Eine frisch bereitete, nicht aufgekochte Titansalzlösung liefert, mit Ammoniak oder Alkalien in der Kälte gefällt, einen weißen, voluminösen Niederschlag der sogenannten α-Titansäure, der in Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnten Säuren schon in der Kälte löslich ist. Dagegen erhält man beim Kochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung oder Fällen mit OH' in der Hitze oder beim heißen Auswaschen der α-Säure die in den meisten Säuren praktisch unlösliche, in Wasser kolloid lösliche β-Titansäure. Zwischen beiden Formen bestehen kontinuierliche Uebergänge. Wahrscheinlich handelt es sich nur um Verschiedenheiten in der Gelstruktur der Niederschläge.

Titanate. α-Titansäure ist in Alkalilösungen etwas löslich, worin die schwach saure Natur des Titanhydroxydes zum Ausdruck kommt. Aus wässeriger Lösung sind nur Titanate der Alkalimetalle zu erhalten, so z. B. die Metatitanate $K_2TiO_3 . 4H_2O$ und $Na_2TiO_3 . 4H_2O$. Die meisten Titanate sind ausschließlich auf feuerflüssigem Wege zu gewinnen. In der Natur findet sich der Perowskit, d. i. Calciumtitanat, $CaTiO_3$, der Menaccanit, $FeTiO_3$ u. a. Der Titanit (Sphen), $CaO . TiO_2 . SiO_2$, ist ein Silicotitanat.

Pertitansäure, $TiO_3.aq$. Neutrale und saure Titansalzlösungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd stark gelb gefärbt infolge Bildung eines Peroxyds. Auf Zusatz von Alkali oder beim Behandeln von $Ti(OH)_4$ mit H_2O_2 wird das Peroxyd als gelber Niederschlag erhalten. Das Peroxyd besitzt

saure Eigenschaften; es ist eine Reihe von Pertitanaten bekannt.

Titanschwefelsäuren. Lösungen der Titansäure in Schwefelsäure enthalten schwach komplexe Titanschwefelsäureanionen. Von den in festem Zustande isolierten Verbindungen sind die Titanylschwefelsäure, $TiOSO_4$, und ihre Hydrate am stabilsten. Von der Titanschwefelsäure $H_2Ti(SO_4)_3$ sind wohl definierte Salze bekannt.

Auch Salze von Titanphosphorsäuren und Titanoxalsäuren sind in kristallinischem Zustande gewonnen worden.

Titanweinsäure, $Ti(C_4H_4O_6)_2 . 4H_2O$, ist durch hohe spezifische Drehung ($[\alpha]_D^{15} = 140{,}8^0$ in 1,5 proz. Lösung) ausgezeichnet.

12. Verbindungen mit Kohlenstoff. Titancarbid, TiC, wird im Moissanofen aus einem Gemenge von Titansäure und Kohlenstoff erhalten. Sein spezifisches Gewicht ist 4,25. Es ist dem metallischen Titan sehr ähnlich, löst sich aber nicht in Salzsäure.

Kohlenstoffstickstofftitan entsteht immer dann, wenn bei der Reduktion von Titanverbindungen außer Stickstoff auch Kohlenstoff zugegen ist, daher auch bei der Hochofenverhüttung titanhaltiger Eisenerze (Hochofenwürfel). Seine Zusammensetzung ist sehr schwankend; es enthält 60 bis 80% Ti. Kupferrote, glänzende Würfel von der Dichte 4,1 bis 5,1, die wie das Nitrid anfänglich für elementares Titan gehalten wurden.

Literatur. *Jacoby in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3. 2, 1909.*

H. Pick.

d) Germanium.

Ge. Atomgewicht 72,5.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichtliches. 4. Darstellung und Eigenschaften des Metalles. 5. Allgemeine Charakteristik. 6. Verbindungen des zweiwertigen Germaniums. 7. Verbindungen des vierwertigen Germaniums.

1. Atomgewicht. Die internationale Atomgewichtskommission führt seit 1903 für Germanium das Atomgewicht 72,5 an. Die Einheiten der ersten Dezimalstelle sind unsicher. Das Atomgewicht steht im Einklang mit der Regel von Avogadro, dem Isomorphiegesetz, der Stellung des Germaniums im periodischen System (vgl. weiter unten) und annähernd mit der Regel von Dulong-Petit.

2. Vorkommen. Germanium findet sich als Sulfid neben Silbersulfid hauptsächlich im Argyrodit (Freiberg i. S.) und Canfieldit (Bolivien), die beide etwa 6 bis 7% Germanium enthalten und nur äußerst selten vorkommen. Ihre Zusammensetzung ist nahezu die gleiche und entspricht ungefähr der Formel $4Ag_2S . GeS_2$. Sehr kleine Mengen von Germanium sind in zahlreichen Blenden verschiedenster Herkunft nachgewiesen worden.

3. Geschichtliches. Germanium wurde im Jahre 1886 von Clemens Winkler bei der Analyse des Argyrodits entdeckt. Die Auffindung und Untersuchung dieses Elementes hat dadurch besonderes Interesse hervorgerufen, daß es sich mit dem von Mendelejew im Jahre 1871 auf Grund des periodischen Systems vorhergesagten „Ekasilicium" als identisch erwies. Wie weitgehend einige Voraussagen Mendelejews mit der Erfahrung übereinstimmen, geht aus der folgenden Vergleichstabelle hervor:

Ekasilicium Es von Mendelejew vorausgesagt	Germanium Ge von Winkler gefunden
Atomgewicht 73,0.	Atomgewicht 72,5.
Spez. Gewicht 5,5.	Spez. Gewicht 5,469 bei 20⁰.
Es müssen Alkylverbindungen vorhanden sein. $Es(C_2H_5)_4$ wird den Siedepunkt 160⁰ und das spez. Gew. 0,96 haben.	$Ge(C_2H_5)_4$ ist erhalten worden. Siedepunkt bei 160⁰; spez. Gew. etwas kleiner als 1.
EsO_2 wird leicht reduzierbar sein.	GeO_2 wird beim Erhitzen mit C oder H_2 leicht zu Metall reduziert.
EsS_2 wird in Ammoniumsulfid löslich sein.	GeS_2 ist in Ammoniumsulfid leicht löslich.
$EsCl_4$ wird flüssig sein, unterhalb 100⁰ sieden und das spez. Gew. 1,9 besitzen.	$GeCl_4$ ist flüssig, siedet bei 86⁰ und hat das spez. Gew. 1,887.
K_2EsF_6 wird löslicher als K_2SiF_6 sein.	K_2GeF_6 löst sich bei 18⁰ in der 180 fachen, K_2SiF_6 bei 100⁰ in der rund 4000 fachen Menge Wasser.

4. Darstellung und Eigenschaften des Metalles. Der Argyrodit wird zur Abscheidung des Silbers, mit Soda und Salpeter gemengt, geschmolzen, das Germanium ins Oxyd übergeführt, dieses zur Reinigung in Flußsäure gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von KF als K_2GeF_6 gefällt, das Doppelsalz ins Sulfid übergeführt und dieses

57*

schließlich durch Rösten mit H_2SO_4 zu GeO_2 oxydiert. Das Oxyd wird durch Erhitzen im H_2-Strom oder mit Kohle zum Metall reduziert.

Germaniummetall bildet grauweiße, metallglänzende Oktaeder vom spezifischen Gewicht d_{20}^{20} 5,469. Der Schmelzpunkt von etwas sauerstoffhaltigem Metall wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei 916°, in einer Wasserstoffatmosphäre bei 958° beobachtet. Die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 100° ist 0,0773, die Atomwärme danach 5,34, also um eine Einheit kleiner, als die Regel von Dulong-Petit fordert. Das regulinische Metall ist an der Luft beständig, pulverförmiges gerät beim Erwärmen ins Glimmen. Germanium löst sich leicht in Königswasser, nicht aber in Salzsäure. Salpetersäure liefert GeO_2 in der Hitze; Schwefelsäure wird zu SO_2 reduziert.

5. Allgemeine Charakteristik. Germanium nimmt in seinem allgemeinen Verhalten eine Mittelstellung zwischen seinen beiden nächsten Analogen im periodischen System, dem Silicium und dem Zinn[1]), ein. Wie letzteres tritt es in zwei Wertigkeitsstufen, nämlich zwei- und vierwertig auf. Die Neigung zur Kationenbildung ist in beiden Verbindungsreihen nur gering, die Neigung zur Komplexbildung bei Ge^{IV} etwa gleich der des Siliciums. Die beiden Oxyde GeO und GeO_2 besitzen schwach saure Eigenschaften. Das Sulfid GeS_2 liefert mit Schwefelammonium ähnlich wie die Sulfide des Sn, Sb, As komplexes Sulfosalz.

Die Stellung des Metalles in der elektrischen Spannungsreihe ist nicht genau bekannt. Zink wirkt fällend auf Germaniumsalze; Ge ist danach edler als Zn.

6. Verbindungen des zweiwertigen Germaniums, Germanoverbindungen. Bekannt sind das Fluorür, GeF_2, das Chlorür, $GeCl_2$, das Oxydul, GeO, das Hydroxydul, $Ge(OH)_2$, das Sulfür, GeS.

Germaniumchlorür, $GeCl_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser leicht hydrolytisch zersetzt und infolgedessen an feuchter Luft stark raucht.

Germaniumhydroxydul, $Ge(OH)_2$, wird wegen seiner schwach sauren Eigenschaften und seiner hydrolytischen Bildung aus Germaniumchloroform, $GeHCl_3$,



$$GeHCl_3 + 2H_2O = GeO_2H_2 + 3HCl$$

auch als Analogon der Ameisensäure (HCOOH), als Germaniumameisensäure, HGeOOH, aufgefaßt. Bei der Zersetzung von $GeCl_2$ mit wässerigen Alkalilösungen fällt das Hydroxydul zunächst als gelber Niederschlag, nimmt aber beim Kochen der Lösung rostrote Farbe an. Vielleicht ist für den gelben Stoff die Hydroxydformel $G^{II}(OH)_2$, für den roten die Formel $HG^{IV}OOH$ anzunehmen.

In Auflösungen des Hydroxyduls in Alkali ist durch Leitfähigkeitsmessungen merkliche Salzbildung nachgewiesen. HGeOOH scheint eine schwächere Säure als Essigsäure zu sein.

Germaniumsulfür, GeS, wird erhalten beim Erhitzen von GeS_2 mit pulverförmigem Germaniummetall im CO_2-Strom oder besonders schön kristallinisch beim langsamen Erhitzen von GeS_2 im H_2-Strom. Es bildet im auffallenden Lichte grauschwarze, im durchfallenden Lichte lebhaft rote, doppelbrechende Tafeln, die zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen und sich unzersetzt verdampfen lassen. — Es ist die am besten definierte Verbindung des zweiwertigen Germaniums.

7. Verbindungen des vierwertigen Germaniums, Germaniverbindungen. Bekannt sind der Germaniumwasserstoff, GeH_4, Germaniumäthyl, $Ge(C_2H_5)_4$, die Halogenverbindungen GeF_4, H_2GeF_6, K_2GeF_6, $GeCl_4$, $GeHCl_3$, $GeBr_4$, GeJ_4, das Oxyd GeO_2, das Hydroxyd $Ge(OH)_4$(?), das Sulfid GeS_2 und die ammoniakalische Lösung einer Sulfosäure (H_2GeS_3?).

Germaniumfluorid ist am besten als Trihydrat, $GeF_4 . 3H_2O$, bekannt, das aus der Lösung von GeO_2 in Flußsäure erhalten wird.

Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6, wird aus der Lösung von GeO_2 in Flußsäure durch Zusatz von KCl oder KHF_2 gewonnen. Weiße, hexagonale, optisch einachsige Kristalle, die mit $(NH_4)_2SiF_6$ völlig isomorph und in Wasser wenig, in Alkohol so gut wie gar nicht löslich sind.

Germaniumchlorid, $GeCl_4$, entsteht u. a. durch direkte Vereinigung der Elemente unter Feuererscheinung. Dünne, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 86°, die schon bei Zimmertemperatur rasch verdunstet. Die Dampfdichte liegt nach Messungen bei 301° und 739° dem theoretischen Werte 7,40 (bezogen auf Luft = 1) sehr nahe.

Germaniumchloroform, $GeHCl_3$, entsteht analog dem Siliciumchloroform beim Ueberleiten von HCl-Gas über schwach erhitztes, pulverförmiges Germanium:



$$Ge + 3HCl = GeHCl_3 + H_2.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei etwa 72° siedet und an der Luft infolge der Bildung von Oxychlorid milchiges Aussehen annimmt.

Germaniumoxyd, GeO_2, entsteht bei der Verbrennung des Elementes in Sauerstoff, beim Rösten des Sulfids, bei der Oxydation des Oxyds mit HNO_3 usw. Es ist

[1]) Ti und Zr gehören der anderen Untergruppe der vierten Gruppe an!

ein weißes Pulver von der Dichte 4,703 bei 18°. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur etwas löslich, bedeutend mehr bei erhöhter Temperatur. Es neigt zur Bildung kolloider Lösungen. Lösungen von GeO_2 reagieren deutlich sauer, was auf die Bildung von Säureanionen, wie GeO_3'' o. dgl., deutet. Dementsprechend ist das Oxyd in Alkalien leicht löslich. Da es auch in Säuren löslich ist, muß ihm amphoterer Charakter zugeschrieben werden.

Germaniumsulfid, GeS_2, kommt neben Ag_2S im Argyrodit vor. Es entsteht künstlich bei der Fällung einer Lösung von GeO_2 mit H_2S als voluminöser, weißer Niederschlag. In Wasser ist es etwas löslich, jedenfalls löslicher als die Sulfide von As, Sb, Sn, vielleicht allerdings nur infolge seiner Neigung zur hydrolytischen Spaltung in GeO_2 und H_2S. In Alkalien und in gelbem Schwefelammonium löst es sich unter Sulfosalzbildung.

Literatur. *Rudorf in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, 2, 1909.*

H. Pick.

e) Zirkonium.

Zr. Atomgewicht 90,6.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichtliches. 4. Aufschluß der Zirkonmineralien. 5. Darstellung und Eigenschaften des Metalles. 6. Allgemeine Charakteristik. 7. Nachweis und Bestimmung. 8. Verwendung. 9. Verbindungen des Zirkoniums.

1. Atomgewicht. Die internationale Atomgewichtskommission führt seit 1899 für Zirkonium das Atomgewicht 90,6 an. Der Wert besitzt eine Unsicherheit von wenigstens einer Einheit der ersten Dezimalstelle. Das Atomgewicht steht im Einklang mit der Regel von Avogadro, mit der Stellung des Zirkoniums im periodischen System und ungefähr mit der Regel von Dulong-Petit.

2. Vorkommen. Zirkonium ist ein in Gestalt seiner Verbindungen sehr verbreitetes Element, tritt aber nur vereinzelt in größeren Mengen auf. Es kommt u. a. in Form seines Dioxyds als Baddeleyit (Brazilit, Zirkonerde) und als Silikat, $ZrSiO_4$, Zirkon, vor. Zirkonerde findet sich in verschiedenen Varietäten und in großen Mengen in Brasilien; sie kommt als gelbes oder braunes Pulver in den Handel und enthält neben Zirkondioxyd Kieselsäure, Eisen- und Titanoxyd sowie kleine Mengen seltener Erden und anderer Oxyde. Der Zirkon ist ein äußerst verbreitetes Mineral. Er kristallisiert in mannigfach gefärbten Kristallen des tetragonalen Systems, isomorph mit Zinnstein, Rutil, Polianit, Thorit. Durchsichtige orangegelbe oder rote Varietäten des Zirkons werden als Hyacinthe bezeichnet und finden als Halbedelsteine Verwendung. Zirkonium findet sich auch in vielen anderen Mineralien, namentlich in denen der seltenen Erden.

3. Geschichtliches. Zirkondioxyd wurde zuerst von Klaproth im Jahre 1789 aus dem Zirkon von Ceylon, einige Jahre später aus dem Hyacinth abgeschieden. Die nähere Kenntnis der einzelnen Verbindungen des Zirkoniums und die erste Darstellung des — allerdings noch stark verunreinigten — Metalles ist auf Untersuchungen von Berzelius in den Jahren 1824 bis 1835 zurückzuführen. Die Reindarstellung des metallischen Zirkoniums ist erst neuerdings Weiß und Neumann gelungen.

4. Aufschluß der Zirkonmineralien. Natürliche Zirkonerde läßt sich leicht durch Schmelzen mit Kaliumhydrofluorid oder Natriumbisulfat in lösliche Form bringen und durch Fällung mit Ammoniak in Zirkonsäurehydrat überführen. Die Zersetzung des Zirkons, der früher meist als Ausgangsstoff diente, erfolgt durch Schmelzen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten, mit Fluoriden, mit Kaliumbisulfat oder durch Verdampfung der Kieselsäure im elektrischen Lichtbogen. Aus der Schmelze mit Kaliumfluorid läßt sich leicht Kaliumfluozirkonat in reiner Form erhalten. Im allgemeinen liefert der Aufschluß der Zirkonmineralien eisenhaltige Produkte, die noch einem Reinigungsverfahren unterworfen werden müssen.

5. Darstellung und Eigenschaften des Metalles. Zirkonmetall ist in amorpher und in kristallisierter Form bekannt. Berzelius erhielt bei der Reduktion von Kaliumzirkonfluorid durch metallisches Kalium amorphes Metall als schwarzes, kohleähnliches Pulver. Andere Darstellungsverfahren des Zirkonmetalls sind auf die Reduktion von Kaliumfluozirkonat durch Aluminium oder die Reduktion von Zirkondioxyd mittels Magnesium:



$$ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO$$

gegründet. Auch die Reduktion des Zirkondioxyds durch Kohle im elektrischen Lichtbogen liefert bei Innehaltung gewisser Bedingungen einen Regulus des Metalls. Alle diese Verfahren führen zu mehr oder weniger durch Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen oder durch das zur Reduktion dienende Metall verunreinigten Zirkonprodukten. Praktisch reines Zirkonmetall wurde erst in neuester Zeit erhalten, indem man einen elektrischen Lichtbogen zwischen Elektrodenstiften aus käuflichem Zirkonmetall in einer Atmosphäre von verdünntem

Wasserstoff (10 mm) übergehen ließ: das reine Metall schmolz dabei in Tropfen ab.

Reines, geschmolzenes Zirkonium zeigt Anlauffarben, im Bruch lebhaften Metallglanz. Seine Härte liegt zwischen der des Quarz und Topas (7 und 8); die Dichte bei 18° ist 6,4, die spezifische Wärme 0,0804, die Atomwärme also 7,3.

Zirkonmetall ist gegen die meisten Säuren, auch in der Wärme, sehr widerstandsfähig. Nur von Königswasser und Flußsäurelösungen wird es leicht gelöst. Mit Sauerstoff verbrennt es, je nachdem es kristallisiert, gepulvert oder amorph ist, erst bei Weißglut oder bereits unterhalb der Rotglut zu Oxydgemengen.

Kolloide Lösungen des metallischen Zirkoniums sind auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, z. B. durch abwechselnde Behandlung des fein verteilten Metalls mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten und ausgiebige Waschungen mit Wasser. Solche Lösungen dienten — allerdings nur vorübergehend — zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen.

6. Allgemeine Charakteristik. Zirkonium tritt in seinen Verbindungen stets vierwertig auf. Die Existenz niederer Oxyde ist nicht ganz sicher erwiesen. Seine Vierwertigkeit und das sonstige chemische Verhalten entsprechen vollkommen dem ihm durch sein Atomgewicht im periodischen System angewiesenen Platz in der 4. Gruppe und 5. Reihe. Seinem chemischen Verhalten nach ist es mit Titan und Thorium in die elektropositivere Untergruppe der 4. Gruppe einzuordnen. Gleich dem Titan besitzt es eine hohe Affinität zum Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und die Fähigkeit zur Legierung mit anderen Metallen. Die sauren Eigenschaften seines Dioxyds scheinen noch schwächer ausgeprägt zu sein als die des Titandioxyds. Andererseits nähert es sich hinsichtlich seiner basenbildenden Eigenschaften bereits den seltenen Erden, ist aber noch schwächer basisch als diese, wie die bedeutende Hydrolyse seiner Salze lehrt. Von den Elementen der seltenen Erden unterscheidet es sich gleich dem Thorium durch die Unfähigkeit zur Bildung niederer Wertigkeitsstufen, während jene in ihrer stabilsten Form sämtlich dreiwertig sind. Überhaupt ist Zirkonium dem Thorium in seinem ganzen chemischen Verhalten sehr ähnlich und neigt nur in seinen Salzen (Oxalat, Fluorid) etwas mehr zur Komplexbildung als letzteres. Wie die meisten Elemente der 4. Gruppe hat auch das Zirkonium eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, insbesondere von Doppelfluoriden des Typus Me_2ZrF_6, die zum Teil den entsprechenden Verbindungen des Titans und Zinns weitgehend isomorph sind.

7. Nachweis und Bestimmung. Zirkonium folgt in seinem analytischen Verhalten im allgemeinen den Elementen der seltenen Erden, namentlich aber dem Thorium. Es unterscheidet sich von diesem durch die Löslichkeit seines Oxalates in überschüssiger Oxalsäure und die Löslichkeit des Fluorides in Flußsäure und Alkalifluoridlösungen. Die Fällungsreaktionen des Zirkons versagen zum Teil in Gegenwart von Sulfaten (Komplexbildung).

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Fällung des Hydroxyds mit Ammoniak bei Siedehitze; der Niederschlag wird durch Glühen in ZrO_2 übergeführt und gewogen.

8. Verwendung. Das Oxyd des Zirkons, die Zirkonerde, findet wegen seiner Eigenschaft, in der Hitze blendend weiß zu strahlen, und dank seiner Feuerbeständigkeit verschiedenfache technische Anwendung. Zirkonerde wurde früher, ähnlich wie der Kalk im Drummondschen Kalklicht, zur Erzeugung von Intensivbeleuchtungen in Stiftform der Gebläsehitze ausgesetzt. Gegenwärtig dient es im Gemisch mit Yttererden zur Herstellung der Stifte für Nernstlampen. Derartige Stäbchen, deren Hauptbestandteil die Zirkonerde bildet, werden, durch Vorwärmung auf erhöhte Temperatur gebracht, zu verhältnismäßig guten Leitern des elektrischen Stromes und erstrahlen bei seinem Durchgange in hellem Glanz. Bei der Herstellung der Gasglühlichtstrümpfe hat die Zirkonerde nur vorübergehend Anwendung gefunden; auch in der Metallfadenindustrie scheint das Zirkonium keine bleibende Bedeutung gewonnen zu haben.

Erfolgreicher gestaltet sich die Herstellung von Gefäßen für den chemischen Laboratoriumsgebrauch aus Zirkonerde. Aehnlich den Quarzgefäßen vertragen solche Zirkongeräte sehr hohe Erhitzung und rasche Abkühlung. Wegen des hohen Schmelzpunktes der Zirkonerde können in Zirkonerdetiegeln Quarz und Platin geschmolzen werden. Ein Zusatz von 0,5 bis 1% ZrO_2 zum Quarz hält die Entglasung desselben hintan und macht die Quarzgläser chemisch widerstandsfähiger („Z-Siloxyd"). Zirkonerde wird ferner zur Ausfütterung von Bessemer-, Siemens-, Martin- und Elektrostahlöfen benutzt.

Zirkonerde wird neuerdings auch als Ersatz für Zinnoxyd zur Trübung von Emaillen verwandt. Bei der Röntgendiagnostik der Magen- und Darmerkrankungen wird es als schattengebendes Mittel an Stelle von Wismutbrei eingegeben und dürfte vor diesem den Vorzug völliger Ungiftigkeit haben.

Zirkonoxyd und Zirkonkarbid werden als Schleifmittel empfohlen. Das Karbid schneidet Glas ähnlich wie Diamant.

Wie es scheint, sucht die Industrie bisher noch nach einem größeren Absatzfeld für Zirkonerde, da diese bei der Gewinnung der seltenen Erden zur Glühstrumpfherstellung in großen Mengen als Nebenprodukt abfällt.

9. Verbindungen des Zirkoniums. Halogenverbindungen. Zirkoniumfluorid, ZrF_4, entsteht in wasserfreiem Zustande beim Erhitzen von Zirkondioxyd mit Ammoniumhydrofluorid als farblose, weiße, kristallinische, sublimierbare Masse, die, in Wasser gelöst, beim Erwärmen Hydroxyd abscheidet. Aus der flußsauren Lösung wird ein Hydrat $ZrF_4.3H_2O$ erhalten. Beim Zufügen von Metalloxyden oder -karbonaten zur schwach flußsauren Lösung bilden sich gut kristallisierende Doppelfluoride, die als Salze einer Zirkoniumfluorwasserstoffsäure (Fluozirkonate) aufzufassen sind. Die Kaliumsalze K_2ZrF_6 (rhombische Prismen) und K_3ZrF_7 (reguläre Oktaeder) sind von Bedeutung für die Reingewinnung der Zirkonverbindungen. Das Zink- und das Nickelsalz vom Typus $Me^{II}ZrF_6.6H_2O$ zeigen vollkommene Isomorphie mit den entsprechenden Fluosilikaten, Fluotitanaten und Fluostannaten.

Zirkoniumchlorid, $ZrCl_4$, neigt stark zum hydrolytischen Zerfall und ist daher nur auf trockenem Wege, z. B. durch Einwirkung von Chlor auf ein zur Rotglut erhitztes Gemisch von Kohle mit Zirkonmineral oder auf Zirkonkarbid, zu erhalten. Es bildet sich als weißes, kristallinisches Sublimat. Seine Dampfdichte bei 440° beträgt 8,15 (Luft = 1), entspricht also der Formel $ZrCl_4$.

Mit Ammoniak und einigen organischen Verbindungen, z. B. Benzoesäureäthylester, bildet $ZrCl_4$ Doppelverbindungen, desgleichen mit den Chlorhydraten organischer Basen, z. B. des Pyridins. Mit Wasser reagiert es heftig unter hydrolytischer Spaltung. Aus stark salzsaurer Lösung wird das Oxychlorid $ZrOCl_2.8H_2O$ erhalten, das in wässeriger Lösung hydrolytisch weiter zerfällt.

Zirkoniumbromid und -jodid werden entsprechend dem Chlorid erhalten und zeigen ähnliche Hydrolyse- und Komplexbildungsverhältnisse.

Zirkoniumhydroxyd (Zirkonsäure) und Zirkonate. Zirkoniumhydroxyd fällt aus Lösungen der Zirkonsalze auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalihydroxyden als gelatinöser, weißer, im durchfallenden Licht ganz schwach gelblichbräunlicher Niederschlag aus. Beim Erhitzen gibt es sein Wasser ab und geht in ZrO_2 über. Bei 300° tritt ein lebhaftes Erglimmen ein, das auf einer Aenderung im Bau des Gels beruht. Die Löslichkeit in Säuren nimmt durch Erhitzen ab.

Bei der Dialyse von Lösungen des Zirkonoxychlorids, $ZrOCl_2.8H_2O$, entsteht ein vollkommen klares Sol der Zirkonsäure, das durch Elektrolyte oder durch Eindampfen in ein durchsichtiges, in starken Mineralsäuren lösliches Gel übergeht. Unterwirft man dagegen eine durch längeres Eindampfen hydrolytisch stark veränderte Lösung des Oxychlorides der Dialyse, so erhält man ein milchiges Hydrosol der sogenannten Metazirkonsäure, deren Gel die oben erwähnte Glüherscheinung beim Erhitzen nicht zeigt und sich auch in anderen Eigenschaften von der gewöhnlichen Zirkonsäure unterscheidet. Aehnlich wie bei der α- und β-Zinnsäure handelt es sich auch hier nur um Verschiedenheiten im kolloiden Bau der Niederschläge; die Annahme verschiedener Modifikationen ist überflüssig.

Zirkoniumhydroxyd ist in Alkalilösungen etwas löslich, besitzt also — allerdings sehr geringe — Neigung, sich als Säure zu betätigen. Durch Behandeln mit konzentrierter Alkalilauge werden keine einheitlichen Salze erhalten, dagegen scheint die Darstellung einiger definierter Zirkonate, z. B. $CaZrO_3$, auf schmelzflüssigem Wege gelungen zu sein.

Zirkoniumoxyd, ZrO_2, entsteht beim Glühen des Hydroxyds, Sulfats, Nitrats, Oxalats als weißes, feines Pulver. Seine Dichte wechselt etwas mit der Vorgeschichte: $d^{18,5}$ des ungeschmolzenen ZrO_2 5,4824, d^{15} des geschmolzenen 5,75. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Oxyds ist 0,00000084, also fast so klein wie der der geschmolzenen Kieselsäure (0,0000007). Geschmolzenes Zirkonoxyd ist dementsprechend gegen rasche Temperaturänderungen ebenso unempfindlich wie geschmolzene Kieselsäure; glühende Stücke des Oxyds können in Wasser geworfen werden, ohne zu zerspringen.

Der Schmelzpunkt des reinen Zirkonoxyds liegt sehr hoch, etwa bei 2500°, bereits nahe seinem Siedepunkt. Die Schmelzung von rohem Zirkonoxyd gelingt schon im Blaugas-O_2-Gebläse, die des reinen erst bei der Einwirkung eines elektromagnetischen Gebläses auf dünne, vorgeglühte Zirkonoxydstifte.

Aus Zirkonoxyd, Alkalien und Kieselsäure lassen sich (n.b. kalkfreie) Gläser erschmelzen. Vgl. auch den Abschnitt 8 „Verwendung".

Zirkoniumperoxyd fällt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu neutralen Lösungen von Zirkoniumsulfat oder -acetat als gelatinöser Niederschlag.

Zirkoniumnitride entstehen u. a. beim Erhitzen von metallischem Zirkonium in Stickstoff oder Ammoniak, ferner bei der Reduktion von Zirkonerde durch Magnesium,

wenn die Luft nicht vollständig ausgeschlossen ist. Die Affinität des Zirkoniums zum Stickstoff ist eine sehr große. Es werden die Verbindungen Zr_3N_8, Zr_2N_3 und Zr_3N_2 beschrieben. Das letztgenannte Nitrid dürfte am besten definiert sein; es zeigt noch bis 1100° keinen merklichen Dissoziationsdruck.

Zirkoniumkarbid, ZrC, wird beim Erhitzen von ZrO_2 mit Kohle, unabhängig vom angewandten Mengenverhältnis der Bestandteile, erhalten. Es ist ein guter Elektrizitätsleiter. Seine Härte liegt zwischen der des Quarzes und des Rubins. Von den Halogenen wird es schon bei 250 bis 400° leicht in die entsprechenden Zirkonhaloide übergeführt.

Zirkoniumsulfate. Durch Abrauchen von ZrO_2 mit konzentrierter Schwefelsäure wird wasserfreies, neutrales Zirkoniumsulfat erhalten. Aus seiner schwefelsauren Lösung scheidet sich das Hydrat $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ab, das jedoch im allgemeinen mit Rücksicht auf das Verhalten seiner Lösungen als Zirkonylschwefelsäure, $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ formuliert wird. In der Lösung des Salzes bleibt die Fällung des Zr mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat aus; das gleiche gilt für Lösungen des Zirkonchlorides, denen Schwefelsäure oder Alkalisulfat zugesetzt ist. Danach ist in diesen Lösungen das Zirkon nicht im wesentlichen in Form von $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Kationen, sondern als komplexes Anion einer Zirkonschwefelsäure, vielleicht der Zirkonylschwefelsäure, enthalten. In der Tat wandert das Zirkon in der Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure unter dem Einfluß des elektrischen Stromes nicht zur Kathode, sondern zur Anode. Neben der Komplexbildung spielen in Zirkonsulfatlösungen verwickelte hydrolytische Umsetzungen eine Rolle.

Unter Innehaltung bestimmter Bedingungen werden aus der Lösung die basischen Sulfate $4ZrO_2 \cdot 3SO_3$ mit 15 und $7H_2O$ und $2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$ erhalten. Auf Zusatz von Alkalisulfaten (K, Rb, Cs) fallen Komplexsalze vom Typus $Zr_2O_3(SO_4Me^I)_2 \cdot xH_2O$ aus.

Zirkoniumnitrat, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, kristallisiert aus der salpetersauren Lösung des Hydroxyds beim Eindunsten über Schwefelsäure und Aetznatron in großen wasserklaren Kristallen aus. Die im Handel befindlichen Präparate von Zirkonnitrat sind basische Produkte wechselnder Zusammensetzung.

Zirkoniumoxalate. Zirkoniumsalzlösungen werden — außer bei Gegenwart von Sulfaten oder Schwefelsäure — durch Oxalsäure oder Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels unter Komplexbildung löslich. Das neutrale Oxalat ist nicht bekannt: meist wird das Zirkonyloxalat, $ZrOC_2O_4$ mit 1 oder $4H_2O$ erhalten. Dagegen kennt man Komplexverbindungen des neutralen Zirkonoxalates mit Alkalioxalaten.

Auch mit Weinsäure und anderen organischen Säuren liefert das Zirkonium Komplexverbindungen. Lösungen der Zirkontartrates sind durch hohes spezifisches Drehungsvermögen ausgezeichnet.

Literatur. *R. J. Meyer in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, 2, 1909.*

H. Pick.

f) Zinn.

Stannum. Sn. Atomgewicht 119,05.

1. Vorkommen. 2. Geschichte. 3. Darstellung. 4. Eigenschaften. 5. Elektrochemie. 6. Analytische Chemie. 7. Spezielle Chemie. 8. Thermochemie. 9. Kolloidchemie.

1. Vorkommen. Gediegenes Zinn kommt in der Natur nur in sehr geringen Mengen vor. Das wichtigste Zinnerz ist der Zinnstein, SnO_2, der auf primärer Lagerstätte in granitischem Gestein eingesprengt oder in Gängen und Stöcken sich findet. Auf sekundärer Lagerstätte kommt er ebenfalls in großen Mengen vor als „Zinnseifen". Der Zinnstein ist meistens mit wenig Eisenoxyd, Kieselsäure, Manganoxyd und Tantal- und Wolframsäure verunreinigt. Gefunden wird der Zinnstein im sächsisch-böhmischen Erzgebirge, in Cornwall und Devonshire, Frankreich, Spanien und Portugal; ferner in außereuropäischen Ländern in China, Japan, Mexiko, Alaska, Banka, Malakka usw. Der Gehalt der Erze an metallischem Zinn ist ziemlich gering und schwankt zwischen 0,2 bis 2 Prozent in Sachsen und Böhmen, 0,7 bis 1,5 Prozent in England, 0,2 bis 2 Prozent in Banka.

Außer als Zinnstein kommt das Zinn seltener als Zinnkies (eine isomorphe Mischung von SnS mit FeS, ZnS, Cu_2S) und in geringer Menge in manchen Mineralwässern vor.

2. Geschichte. Daß das Zinn bereits vor 6000 Jahren den alten Aegyptern bekannt war, beweisen die Bronzefunde in den alten Gräbern am Nil. In prähistorischer Zeit spielte es für sich oder mit Kupfer legiert als Bronze eine große Rolle. In den Pfahlbauten der Schweiz fand man Nadeln, Knöpfe und Ringe aus Zinn und mit Stanniol belegte Tongefäße. In China und Indien war es bereits 1800 Jahre v. Chr. bekannt. Auch im Altertum war die Verwendung des Zinns eine sehr mannigfaltige, doch wurde es vielfach mit dem Blei verwechselt. Plinius unterscheidet das Zinn als plumbum

album vom Blei, dem plumbum nigrum. Der Araber Geber (765 n. Chr.) erwähnt bereits das „Schreien“ des Zinns. Im 16. Jahrhundert entdeckte man die Verwendung der Zinnfolie als Spiegelbelag und sehr bald wurden auch Zinnsalze in der Färberei benutzt. Im 17. Jahrhundert wurde das Verzinnen des Eisenblechs erfunden und im 18. Jahrhundert stand die Zinngießerei in Deutschland, England und Frankreich in hoher Blüte.

3. Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Zinns ist der Zinnstein, welcher leicht durch Reduktion mit Kohle das Metall liefert.



$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Man röstet das Erz vor der Reduktion, um es von Schwefel und Arsen zu befreien, auch behandelt man es wohl zuvor mit Salzsäure und Soda, um Wismut und Wolfram zu entfernen. Das so gewonnene Werkzinn enthält noch Verunreinigungen, z. B. Eisen und Kupfer, die durch Saigern und Polen beseitigt werden, worauf es in Formen gegossen wird und als Blockzinn, „Schiffchen“, in den Handel kommt. Das Bankazinn ist nach der Reduktion des Zinnsteins so rein, daß es ohne weitere Reinigung direkt zum Versand kommt.

Zum Vergleich seien zwei Analysen angeführt:

Bankazinn	99,95 % Sn.	0,02 % Fe.	0,006 % Cu.	0,012 % Pb.
Rohzinn vom Schlackenwald	94,54 „ „ ,	1,96 „ „ ,	2,55 „ „ ,	0,13 „ „ .

Neuerdings wurden große Mengen von Zinn auf elektrolytischem Wege aus Weißblechabfällen wiedergewonnen. Man benutzt Aetznatron oder Zinnsalzlösungen zum Auslaugen der Abfälle und gewinnt durch Elektrolyse dieser Lösungen reines, kristallisiertes Zinn. Auf diese Weise werden jährlich etwa 30000 Tonnen Abfälle verarbeitet und daraus 6 bis 9 Tonnen Zinn hergestellt.

Außerordentlich mannigfaltig ist die Verwendung des Zinns. In Legierung mit Kupfer, als Bronze, dient es zur Herstellung von Kunstgegenständen und Glocken. Mit wenig Kupfer legiert wird es als „Kayserzinn“ ebenfalls zur Herstellung von Kunstgegenständen verwandt. Reine Zinnfolie (Stanniol) wird zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln benutzt. Im Laboratorium werden vielfach Destillationsgefäße für Wasser und Kondensationsapparate aus Zinn gebraucht. Auch zu Reduktionen organischer Verbindungen wird das Metall bezw. der aus ihm und Salzsäure entwickelte Wasserstoff und das Zinnchlorür viel benutzt. Die größten Mengen von Zinn aber werden zur Herstellung von Weißblech (verzinntes Eisenblech) gebraucht. Von den Verbindungen des Zinns werden die beiden Chloride in der Färberei als Beizmittel und als Beschwerungsmittel angewandt. Das Zinnoxyd wird bei der Fabrikation von Milchglas und Emaille benutzt.

4. Eigenschaften. Vom Zinn kennt man drei allotrope Modifikationen: graues, weißes tetragonales und weißes rhombisches Zinn, die nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen beständig sind. Das graue Zinn befindet sich unterhalb 18°, das tetragonale zwischen 18° und 161° und das rhombische oberhalb 161° im stabilen Zustand. Folgendes Schema gibt eine Uebersicht über das Verhalten des Zinns:

$$\text{graues Zinn} \overset{18^\circ}{\rightleftarrows} \text{tetragonales Zinn,}$$

$$\text{tetragonales Zinn} \overset{161^\circ}{\rightleftarrows} \text{rhombisches Zinn.}$$

$$\text{rhombisches Zinn} \overset{232^\circ}{\rightleftarrows} \text{geschmolzenes Zinn.}$$

Es ist schon lange unter dem Namen „Zinnpest“ die Erscheinung bekannt, daß Zinngegenstände ohne sichtbare äußere Veranlassung sich mit warzenähnlichen Aufblähungen bedecken und daß nach einiger Zeit die Warzen zerbröckeln und Löcher entstehen, ja, daß der ganze Gegenstand zu einem feinen, grauen Pulver zerfällt.

Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß das gewöhnliche weiße Zinn sich unterhalb 18° im metastabilen Zustand befindet, also eigentlich nur an warmen Tagen beständig ist. Wenn trotzdem die Gegenstände aus weißem Zinn sich auch bei niedrigeren Temperaturen gut halten, so liegt das daran, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit, weißes Zinn → graues Zinn sehr klein ist. Haben sich dagegen auf dem weißen Zinn erst einmal Spuren von grauem Zinn gebildet, so wirken diese beschleunigend auf die weitere Umwandlung. Man spricht deshalb auch von einer „Infektion“ des Zinns.

Graues Zinn entsteht, wie gesagt, aus weißem Zinn. Es hat bei 15° das spezifische Gewicht 5,8.

Rhombisches Zinn entsteht bei langsamem Erkalten von geschmolzenem Zinn. Spezifisches Gewicht bei 15,8° 6,53 bis 6,55. Es ist sehr spröde und brüchig.

Weißes, tetragonales Zinn bildet sich unter gewöhnlichen Umständen beim Abkühlen geschmolzenen Zinns. Es ist ein silberweißes Metall, dessen Farbe sich um so mehr der des Silbers nähert, je reiner es ist. Beim Biegen eines Stabes hört man ein eigenartiges, knirschendes Geräusch, das durch



Fig. 1.



Fig. 2.

Die Figuren 1 und 2 zeigen von der Zinnpest befallene Münzen aus dem Jahre 1692.

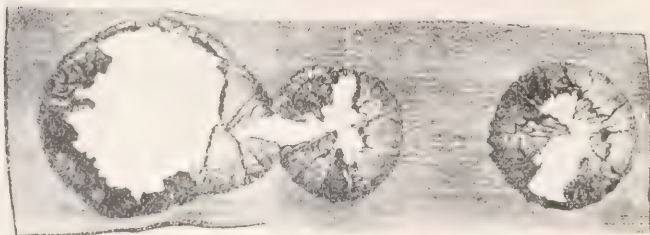


Fig. 3.

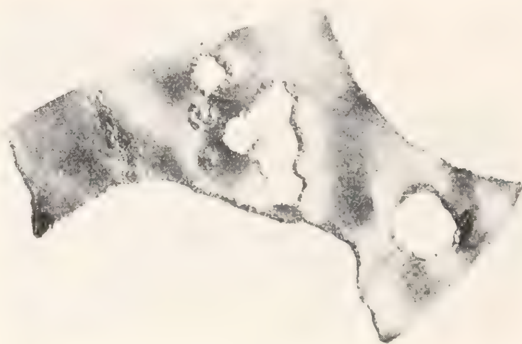


Fig. 4.

In Figur 3 ist ein Stück einer Orgelpfeife aus der Schloßkirche zu Seitz, in Figur 4 ein ebensolches aus der Orgel der Stadt Ohlau abgebildet.

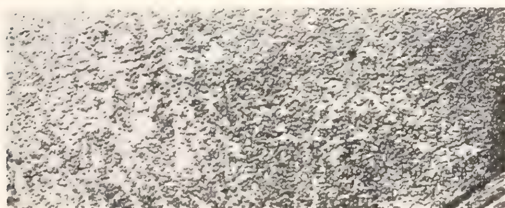


Fig. 6.



Fig. 7.

Figur 6 zeigt ein mit grauem Zinn infiziertes Stück weißes Zinn, Figur 7 dasselbe Stück 8 Jahre später. Man ersieht daraus deutlich den Fortschritt der Erkrankung.



Fig. 5. Auch Eßgeschirre werden von der Zinnpest ergriffen, doch weniger leicht, weil sie wiederholt erwärmt und dadurch besser geschützt werden.

die gegenseitige Reibung der Kristalle aneinander verursacht wird und das seit langem als „Zinngeschrei" bekannt ist. Es hat bei 18° das spezifische Gewicht $D_4^{18} = 7,28$. Beim Schmelzen dehnt es sich aus: $D_4^{226,5} = 7,1835$ für festes, $D_4^{226,5} = 6,988$ für flüssiges Metall. Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° 0,00002296. Für reinstes englisches Zinn, das nur Spuren von Eisen, Arsen und Phosphor enthielt, wurde der Schmelzpunkt 230,9° gefunden. Latente Schmelzwärme 14 cal. Die Umwandlungswärme des weißen Zinns in graues wird zu 9,55 cal. angegeben. Spezifische Wärme bei 18° 0,0524 cal., bei 100° 0,0564 cal. Die Atomwärme ergibt sich hieraus zu 6,2.

Amalgamierungswärme: Beim Auflösen von einem Grammatom Zinn in sehr viel Quecksilber werden 3,0 cal. Wärme absorbiert.

Die Ionisierungswärme wurde zu annähernd 1,0 cal. pro Valenz berechnet.

Für die Diffusionskonstante des Zinns in Quecksilber fand man bei 10,7° $17,7 . 10^{-6} \frac{cm^2}{sec.}$

Elektrische Leitfähigkeit bei 0° = 14,01, bei 12,75° = 13,57 (Silber = 100). Leitfähigkeit in reziproken Ohm: bei 0° $9,99 . 10^4$, bei 92,9° $6,03 . 10^4$.

Mit Kupfer zum Thermoelement vereinigt, fließt an der erwärmten Lötstelle ein Strom vom Zinn zum Kupfer mit einer elektromotorischen Kraft von 725,3 Millivolt bei einer Temperaturdifferenz von 200°.

Physiologische Wirkung. Metallisches Zinn übt, wenn es in den Verdauungstraktus kommt, keine schädigende Wirkung auf den Organismus aus. Gelangen jedoch lösliche Zinnverbindungen in den Körper, so können sie akute, aber meistens leichte Verdauungsstörungen verursachen. Chronische Zinnvergiftungen durch die Mengen, welche in Konserven nach längerer Zeit aufgenommen werden können, sind niemals an Menschen beobachtet. Vorsicht ist nur geboten, wenn es sich um ältere, Aepfel-, Wein- oder Zitronensäure enthaltende Konserven handelt.

5. Elektrochemie. Das Zinn bildet zwei- und vierwertige Ionen, die beide farblos sind und als Stanno- und Stanniionen bezeichnet werden.

Für die Tendenz des metallischen Zinns in das Stannoion überzugehen ergab sich aus Potentialmessungen an der Kette: Zinn — Zinnchlorürlösung — Wasserstoffelektrode $E_{hZn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot}} = -0,192$ Volt. Für Zinnnitratlösungen wurde im Mittel $E_{hZn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot}} = -0,16$ Volt gefunden. Da die Ionisation des Nitrats annähernd normal sein dürfte, so ist dieser Wert wohl der richtigere, doch wird er sicher durch Hydrolyse beeinflußt. In der Voltaschen Spannungsreihe steht das Zinn zwischen Nickel und Wasserstoff.

Die Neigung zur Kationenbildung ist in den Stannoverbindungen größer als in den Stanniverbindungen. Ueber den Dissoziationszustand der Stanno- und Stannisalze in Lösungen ist bis jetzt noch nichts Sicheres bekannt.

Stannosalze gehen außerordentlich leicht in Stannisalze über und finden deshalb ausgedehnte Verwendung als Reduktionsmittel.

6. Analytische Chemie. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blau gefärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme durchsichtig rubinrot.

Goldchlorid wird von einer verdünnten, sauren Zinnchlorürlösung zu metallischem, purpurfarbigem Gold reduziert. Cassius' Goldpurpur. Sehr empfindliche Reaktion!

Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu saurer Stannosalzlösung braunes Stannosulfid



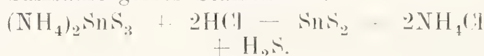
$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl.$$

Es löst sich leicht in starker Salzsäure. Von gelbem Schwefelammon wird es unter Bildung von Ammoniumsulfostannat gelöst.



$$SnS + (NH_4)_2 S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Aus dieser Lösung fällt durch verdünnte Salzsäure gelbes Stannisulfid.



$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Aus Stannisalzlösungen wird durch Schwefelwasserstoff gelbes Zinndisulfid gefällt,



$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl.$$

das in starker Salzsäure und in farblosem Schwefelammon löslich ist



$$(NH_4)_2S + SnS_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

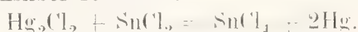
Beide Sulfide sind unlöslich in Ammonkarbonat. Unterschied von Arsen!

Merkurichlorid, Sublimat, erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Kalomel



$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2.$$

Ist sehr viel Zinnchlorür vorhanden, so wird das Quecksilberchlorür weiter zu grauem Quecksilber reduziert.



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg.$$

In den Stannisalzlösungen entsteht durch Sublimat keine Fällung.

Das geglühte, in Säuren unlösliche Zinndioxyd wird durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall reduziert, worauf dieses in Salzsäure gelöst und identifiziert werden kann.

Die Fällungen mit Goldchlorid und mit Sublimat werden auch beim mikrochemischen Nachweis des Zinns gebraucht. Grenze 0,07 mg Zinn.

Quantitativ wird das Zinn aus ver-

dünnter Lösung durch Schwefelwasserstoff als Stanno- oder Stannisulfid abgeschieden und dieses, nach dem Waschen mit Ammonnitrat-haltigem Wasser, durch vorsichtiges Glühen in Zinndioxyd übergeführt und gewogen.

Elektrolytisch läßt sich das Zinn ausgezeichnet aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxalates bestimmen, wenn dafür gesorgt wird, daß stets freie Oxalsäure und genügend überschüssiges Ammonoxalat vorhanden ist.

Liegt das Zinn als Legierung vor, so behandelt man dieselbe mit Salpetersäure, wäscht das entstandene, unlösliche Zinndioxyd mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt es. Da das Oxyd stets größere Mengen anderer Oxyde enthält, so wird ein aliquoter Teil mit Soda und Schwefel geschmolzen, aus der in Wasser gelösten Schmelze (die Sulfide anderer Metalle lösen sich nicht) durch Essigsäure Zinndisulfid abgeschieden und dieses nach dem Waschen durch Glühen in Oxyd übergeführt.

7. Spezielle Chemie. Bei gewöhnlicher Temperatur wird metallisches Zinn an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen entsteht oberflächlich eine weiße Oxydschicht. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen. Konzentrierte Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwickelung zu Zinnchlorür, bei Berührung des Zinns mit Kupfer, Silber oder Platin oder auf Zusatz eines Kupfer- oder Platinsalzes erfolgt die Auflösung bedeutend schneller. Salpetersäure oxydiert das Zinn zu unlöslicher Zinnsäure.

Verbindungen des zweiwertigen Zinns, Stannoverbindungen.

Stannofluorid, Zinnfluorür, SnF_2, entsteht durch Auflösen von Zinn oder Stannooxyd in Flußsäure. Es bildet in Wasser unlösliche, weiße, monokline Prismen.

Stannochlorid, Zinnchlorür, $SnCl_2$, bildet sich beim Erwärmen von Zinn in Chlorwasserstoffgas. Es ist eine weiße, durchscheinende Masse, die bei 250° schmilzt und bei 606° siedet. In Wasser löst es sich klar auf, wenn es nicht oxydiert ist, anderenfalls ist die Lösung trübe. Zusatz von Salzsäure vermindert zunächst die Löslichkeit des Salzes, durch größere Salzsäurekonzentration wird sie jedoch infolge Komplexbildung erhöht.

Hydrate des Zinnchlorürs. Das unter dem Namen „Zinnsalz“ in den Handel kommende Bihydrat, $SnCl_2 . 2H_2O$, kristallisiert aus einer Lösung von Zinn in Salzsäure in monoklinen Säulen. Es ist in Wasser leicht löslich. 100 g H_2O lösen bei 15° 269,8 g Salz.

Spezifisches Gewicht wässeriger Lösungen bei 15°:

100 Teile Lösung enthalten	5	10	20	40	60	80 gr $SnCl_2 . 2H_2O$
Spez. Gew.	1,033	1,068	1,144	1,330	1,582	1,946

Zinnsalz ist ein kräftiges Reduktionsmittel, besonders in alkalischer Lösung ($E_h = -5{,}5$ Volt). Es wird deshalb vielfach zu Reduktionen organischer Verbindungen verwandt. In der Maßanalyse dient es zur Reduktion der Ferrisalze.



$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

Außer dem beschriebenen Bihydrat existiert noch ein Monohydrat, $SnCl_2 . H_2O$, und ein Tetrahydrat, $SnCl_2 . 4H_2O$.

Komplexe Verbindungen. Die komplexe Säure $HSnCl_3 . 3H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff bei 0° auf das Bihydrat. Sie schmilzt bei —27°.

Monokaliumchlorostannit, $KSnCl_3 . H_2O$, bildet sich aus Kaliumchlorid und überschüssiger Zinnchlorürlösung. Von Wasser wird es zersetzt. Löst man dieses Salz in heißer Salzsäure oder Chlorkaliumlösung, so entsteht beim Abkühlen das Dikaliumchlorostannit, $K_2SnCl_4 . 2H_2O$. Ferner kennt man die Salze $(NH_4)_2SnCl_4 . 2H_2O$ und $BaSnCl_4 . 4H_2O$.

Stannobromid, Zinnbromür, $SnBr_2$, entsteht durch Auflösen von gepulvertem Zinn in konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die kristallinische, schwach gelbliche Masse schmilzt bei 215,5° und siedet bei 619°.

Das Hydrat $SnBr_2 . H_2O$ kristallisiert in farblosen Nadeln aus einer Auflösung von Zinn in überschüssiger, warmer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Komplexe Salze können aus den gemischten Lösungen der Komponenten erhalten werden, z. B. $KSnBr_3 . H_2O$; $K_2SnBr_4 . 2H_2O$; $(NH_4)_2SnBr_4 . H_2O$ u. a.

Stannojodid, Zinnjodür, SnJ_2, bildet sich beim Zusatz von Zinnchlorür zu einer wässerigen Jodkaliumlösung, oder aus Zinn und Jodwasserstoffsäure. Das Salz ist löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff und kristallisiert daraus in orangeroten Oktaedern vom Schmelzpunkt 246°. Siedepunkt 295°. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0,96, bei 97,3° 3,70 g SnJ_2.

In wässerigen Jodwasserstofflösungen ist es infolge Komplexbildung erheblich löslicher.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf SnJ_2 entsteht das Ammoniakat $SnJ_2 . 2NH_2$.

Komplexe Salze: $NaSnJ_3 . 3H_2O$ und $KSnJ_3 . 3H_2O$ bilden sich beim Auflösen

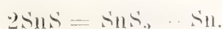
von Natrium- oder Kaliumjodid in wässeriger Zinnchlorürlösung.

Stannooxyd, Zinnoxydul, SnO, wird dargestellt durch Zusammenreiben von Zinnchlorür mit einem geringen Ueberschuß von Soda, Erhitzen der flüssig gewordenen Masse auf dem Wasserbade, bis sie schwarz geworden ist, und Auswaschen des Oxyduls mit heißem Wasser. Zinnoxydul ist schieferfarbig oder blauschwarz.

Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $2SnO.H_2O$, entsteht durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Soda als weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Lösung über 80° schnell in Zinnoxydul verwandelt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, ein Liter löst bei 25° 0,0039 g. Zinnhydroxydul reagiert amphoter. Es löst sich in Säuren zu den entsprechenden Stannosalzen. In Alkalien löst es sich ebenfalls, und zwar in verdünnten z. B. in verdünnter Natronlauge zu dem Mononatriumsalz $NaHSnO_2$. Sind dagegen größere Mengen Natronlauge vorhanden, so entsteht auch das Salz Na_2SnO_3.

Nimmt man eine Dissoziation $Sn(OH)_2 \rightleftarrows SnO_2H' + H^{\cdot}$ an, so ist die Affinitätskonstante dieser Säure $5{,}1 . 10^{-5}$.

Stannosulfid, Zinnsulfür, SnS, wird durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinnfeile mit Schwefel dargestellt und kann durch Sublimation im Wasserstoffstrom gereinigt werden. Es bildet rautenförmige Kristalle, die einen dem Bleiglanz ähnlichen Metallglanz besitzen. Schmelzpunkt 950 bis 1000°. Siedepunkt 1090°. Pulverförmiges Zinnsulfür zersetzt sich beim Erhitzen



$$2SnS = SnS_2 + Sn.$$

Chlorwasserstoff greift bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, beim Erhitzen bildet sich Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff.

Stannosulfat, $SnSO_4$, erhält man beim Lösen von Zinn in einem Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser. Es kristallisiert in weißen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Stannonitrat, $Sn(NO_3)_2.20H_2O$, wird durch Auflösen von Zinnoxydul in abgekühlter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 hergestellt. Bei —20° kristallisiert das Salz in weißen Blättchen aus, die leicht an feuchter Luft zerfließen. Metallisches Zinn löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Stanno- und Stanninitrat auf, deren relative Mengen von der Temperatur und Konzentration der Säure abhängen.

Verbindungen des vierwertigen Zinns. Stanniverbindungen.

Stannifluorid, Zinntetrafluorid, SnF_4, wird durch Erhitzen von Zinntetrachlorid mit Fluorwasserstoff auf Rotglut erhalten. Es sublimiert dabei und setzt sich als strahlig kristallinische Masse ab. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Zischen und Erwärmen, wobei die Lösung klar bleibt. Beim Erhitzen der Lösung hydrolysiert das Salz unter Abscheidung von SnO_2.

Komplexe Salze. Es sind viele komplexe Salze dargestellt, die man als Abkömmlinge der Zinnfluorwasserstoffsäure H_2SnF_6 auffassen kann, z. B. Na_2SnF_6; $K_2SnF_6.H_2O$; $Ba(Sr,Ca)SnF_6.2H_2O$; $MnSnF_6$ u. a.

Stannichlorid, Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, auch Liquor oder Spiritus fumans Libavii genannt, entsteht in wässeriger Lösung beim Behandeln von Zinn mit Königswasser. Rein erhält man es durch Ueberleiten von Chlor über Zinngranalien. Auf diese Weise hergestellt, ist das Produkt sofort frei von Chlor. Zinntetrachlorid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. $D_0^4 = 2{,}2788$. Schmelzpunkt —33°, Siedepunkt bei 760 mm 114,1°. Mit Schwefelkohlenstoff und Brom mischt es sich in jedem Verhältnis.

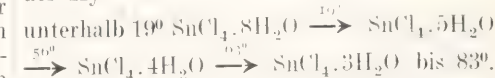
Reines Zinntetrachlorid und eine frisch hergestellte wässerige Lösung leiten den elektrischen Strom sehr schlecht, ein Beweis dafür, daß nur wenige Stanniionen, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, vorhanden sind. Nach einiger Zeit hydrolysiert die wässerige Lösung und verhält sich, wenn sie verdünnt ist, wie ein Gemisch von Zinnsäure und Salzsäure. In verdünnten Lösungen ist die Hydrolyse lange vor Eintritt der Fällung von Zinnsäure vollendet.

Für das Leitvermögen von in Acetessigester gelöstem $SnCl_4$ ergab sich:

v	2,02	4,13	8,76
Λ	1,08	1,71	2,37

Je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels ist die Ionisation größer oder geringer.

Fünf Hydrate des Zinnchlorids sind bekannt, und zwar mit 3, 4, 5, 8 und 9 Molekülen Kristallwasser. In Berührung mit der gesättigten Lösung ist jedes dieser Hydrate nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen stabil. Folgendes Schema gibt eine Uebersicht über die Beständigkeit der Hydrate:



unterhalb 19° $SnCl_4.8H_2O \xrightarrow{19°} SnCl_4.5H_2O \xrightarrow{56°} SnCl_4.4H_2O \xrightarrow{63°} SnCl_4.3H_2O$ bis 83°.

Das im Handel befindliche Pentahydrat, $SnCl_4.5H_2O$, wird unter dem Namen „Zinnsolution" oder „Rosiersalz" zum Beizen und Avivieren in der Färberei verwandt.

Komplexe Verbindungen. Zinnchloridchlorwasserstoffsäure. $H_2SnCl_6.6H_2O$, entsteht beim Sättigen des kristallisierten $SnCl_4.5H_2O$ mit gasförmiger

salzsäure in blätterigen Kristallen, die bei 20° schmelzen.

Zahlreiche Salze dieser Säure sind ebenfalls dargestellt worden.

Das Natriumchlorostannat, $Na_2SnCl_6.5H_2O$, welches fabrikmäßig hergestellt wird, findet in der Kattundruckerei und Färberei Verwendung. Es läßt sich durch Erhitzen von Zinnchloridlösung mit Kochsalz herstellen und kristallisiert in zerfließlichen Prismen.

Ammoniumchlorostannat, Pinksalz, $(NH_4)_2SnCl_6$, wird ebenfalls im großen hergestellt und in der Färberei gebraucht. Es kristallisiert in regulären Oktaedern, die in Wasser leicht löslich sind: 1 Teil in 3 Teilen Wasser.

Reines Zinnchlorid verbindet sich mit den verschiedensten Stoffen zu wohl charakterisierten Verbindungen.

Zinnchloridammoniak, $SnCl_4.2NH_3$, entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf $SnCl_4$ als weißes Pulver.

Zinnchlorid-Schwefeltetrachlorid, $SnCl_4.2SCl_4$, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Stannisulfid bei niedriger Temperatur. Gelbe Rhomboeder, die bei 30° sublimieren.

Zinnchlorid-Phosphorpentachlorid, $SnCl_4.PCl_5$, entsteht durch Erhitzen von Zinnchlorid mit Phosphorpentachlorid auf 160°.

Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff, $3SnCl_4.2PH_3$, ein gelbes Pulver, bildet sich beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Zinnchlorid.

Auch mit Stickstoffdioxyd, Nitrosylchlorid und Blausäure bildet das Zinnchlorid Doppelverbindungen.

Stannibromid, Zinntetrabromid, $SnBr_4$, wird durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges Zinn und Destillation des erhaltenen Produktes hergestellt. Die weißen Kristalle sind stark doppelbrechend. Schmelzpunkt 33°. Siedepunkt 203,3°.

Das Hydrat $SnBr_4.4H_2O$ entsteht beim Eindampfen über Schwefelsäure einer Lösung von Zinntetrabromid in Wasser.

Komplexe Verbindungen sind nur wenige bekannt, z. B. die Zinnbromidbromwasserstoffsäure, $H_2SnBr_6.7H_2O$.

Stannijodid, Zinntetrajodid, SnJ_4, wird am besten durch Einwirkung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod auf Zinn dargestellt. Es löst sich dann nur SnJ_4 im Schwefelkohlenstoff und kein Jodür. Auch durch Fällen einer konzentrierten Zinntetrachloridlösung mit Jodkalium läßt es sich herstellen. Es kristallisiert in gelbbraunen regulären Oktaedern, die bei 146° schmelzen. Von Wasser wird es zersetzt, dagegen löst es sich unzersetzt in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Toluol usw. Durch Auflösen des Zinntetrajodids in Methylenjodid entsteht eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 3,481 bei 10°, welche zur Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Schwebemethode benutzt wird.

Ammoniakate entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf in Aether gelöstes Zinnchlorid. Man erhielt so die Verbindungen: $SnJ_4.3NH_3$; $SnJ_4.4NH_3$; $SnJ_4.6NH_3$ und $SnJ_4.8NH_3$.

Komplexe Verbindungen können aus wässeriger Lösung nicht erhalten werden. Aus alkoholischer Lösung stellte man das Pyridinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure $(C_6H_5N)_2H_2SnJ_6$ dar.

Stannioxyd, Zinnoxyd, SnO_2, ist trimorph. Es kristallisiert tetragonal, hexagonal und rhombisch. Es kommt kristallisiert in der Natur als Zinnstein vor. Der reine Zinnstein ist durchsichtig und diamantglänzend, meistens ist er aber durch Verunreinigungen gelb bis schwarz gefärbt. Künstlich erhält man kristallisiertes Zinnoxyd, wenn Dämpfe von Zinntetrachlorid und Wasserdampf durch eine rotglühende Porzellanröhre geleitet werden. Spezifisches Gewicht 6,72. Kristallisiertes Zinnoxyd ritzt Glas, es hat die Härte 6 bis 7.

Amorphes Zinnoxyd entsteht beim Erhitzen von Zinnsäure als weißes Pulver. Auch Stanno- und Stannisulfid geben beim Erhitzen an der Luft amorphes Stannioxyd. Durch Kohle und Cyankalium wird es in der Hitze leicht zu Metall reduziert. In konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure ist es löslich.

Zinnsäuren. Es existieren drei Hydrate des Zinndioxyds, von denen zwei die gleiche chemische Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften besitzen. Man unterscheidet diese beiden Hydrate als a-Zinnsäure und b-Zinnsäure. Die b-Zinnsäure wird auch Metazinnsäure genannt. Das dritte Hydrat des Zinndioxyds wird als Parazinnsäure bezeichnet.

a-Zinnsäure, H_4SnO_4. Durch Fällen von Stannichlorid mit Ammoniak oder von Stannaten mit Salzsäure entsteht ein weißer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft annähernd die Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ hat. Im Vakuum oder bei 100° entweicht ein Molekül Wasser und die Säure hat dann die Zusammensetzung H_2SnO_3. Beim Trocknen an der Luft geht ein Teil der a-Zinnsäure in die b-Zinnsäure über, es ist deshalb nicht möglich, trockene reine a-Zinnsäure herzustellen.

Die frisch gefällte a-Zinnsäure ist in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalilösungen löslich. Die Lösung in Natronlauge wird durch überschüssige Lauge nicht ge-

fällt, zum Unterschied von der b-Zinnsäure.

Die Alkalilösungen enthalten die Salze der a-Zinnsäure, die **Stannate**, welche auch kristallisiert dargestellt werden können. Sie entsprechen der Formel $Me^{I}_2SnO_3 . 3H_2O$ und sind isomorph mit $K_2[Pt(OH)_6]$ und $K_2[Pb(OH)_6]$ und deshalb faßt man sie auch wohl als Salze der noch nicht hergestellten Hexaoxyzinnsäure $H_2[Sn(OH)_6]$ auf und schreibt ihnen die Formel $Me^{I}_2[Sn(OH)_6]$ zu.

b-Zinnsäure, Metazinnsäure, $(H_4SnO_4)_x$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn entsteht ein Gemisch von a-Zinnsäure und b-Zinnsäure. Zur Reindarstellung der b-Zinnsäure löst man das entstandene Gemisch zuerst in wenig Natronlauge und setzt dann überschüssige, konzentrierte Lauge zu, wodurch das b-Stannat (Metastannat gefällt wird, während das a-Natriumstannat in Lösung bleibt.

Durch Zersetzen des ausgefallenen b-Natriumstannats mit Säuren erhält man dann die reine, gallertartige b-Zinnsäure. Die in einem trockenen Luftstrom getrocknete Säure hat die gleiche Zusammensetzung H_4SnO_4 wie die a-Zinnsäure und sie verliert wie diese im Vakuum ein Molekül Wasser und geht in H_2SnO_3 über. Aus der Zusammensetzung der Metastannate ergibt sich für diese Säure die Formel $(H_2SnO_3)_5$. Die im Vakuum getrocknete Säure bildet ein weißes Pulver, das in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren, ausgenommen Salzsäure, unlöslich ist. Wenig Salzsäure löst es auf, überschüssige Salzsäure fällt aus der Lösung **Metastannylchlorid**, $Sn_5O_4Cl_2 . 4H_2O$. Mit Basen entstehen die Metastannate von der allgemeinen Formel $Me^{I}_2Sn_5O_{11} . 4H_2O$.

Parazinnsäure, $H_2Sn_5O_{11} . 2H_2O$, entsteht durch mehrstündiges Kochen von reiner b-Zinnsäure mit Wasser und hat nach dem Trocknen im Vakuum die angegebene Zusammensetzung.

Zinndisulfid, SnS_2. **Amorphes Zinndisulfid** entsteht als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach saure Lösung von Zinntetrachlorid. Der Niederschlag, welcher feucht der Zusammensetzung SnS_2 entspricht, zersetzt sich beim Trocknen und enthält dann weniger Schwefel. In verdünnten Säuren ist es unlöslich, in heißer Salzsäure löst es sich auf, im Gegensatz zum kristallisierten Zinndisulfid.

Kristallisiertes Zinnsulfid kann nicht durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel hergestellt werden, es entsteht hierbei infolge der hohen Reaktionswärme stets das beständigere Stannosulfid. Dagegen geht der durch Sättigen einer Lösung von 4 Teilen kristallisiertem Zinnchlorür in 20 Teilen Wasser und einem Teil Schwefelsäure mit schwefliger Säure gefällte amorphe Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen in kristallisiertes Zinnsulfid über. Auch durch Erhitzen von 12 Teilen Zinn, 6 Teilen Quecksilber, 7 Teilen Schwefel und 6 Teilen Ammonchlorid bis zur Rotglut im bedeckten Tiegel kann es dargestellt werden.

Es kristallisiert in hexagonalen, goldfarbenen Schuppen, die sich weich und fettig wie Graphit anfühlen. Früher war es eine unter dem Namen **Mussivgold** bekannte und geschätzte Malerfarbe.

Von Salzsäure und Salpetersäure wird es nicht angegriffen, dagegen von Königswasser gelöst. Von Schwefelalkalien wird es unter Bildung von Sulfostannaten gelöst.



$$SnS_2 + K_2S = K_2SnS_3.$$

Ebenso lösen Alkalien und es entsteht ein Gemisch von Stannat und Sulfostannat.

$$3SnS_2 + 6NaOH = 2Na_2SnS_3 + Na_2SnO_3 + 3H_2O.$$

Die **Sulfostannate** sind gut charakterisierte Verbindungen, die größtenteils kristallisiert erhalten werden können. Die Sulfostannate der Alkalien und Erdalkalien sind farblos oder gelblich. Mineralsäuren fällen aus ihren Lösungen Zinndisulfid.



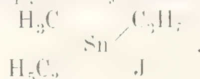
$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NaCl + S.$$

Stannisulfat, $Sn(SO_4)_2 . 2H_2O$, bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von frisch gefällter Zinnsäure in verdünnter Schwefelsäure.

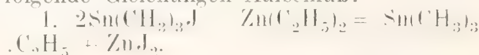
Stanninitrat scheidet sich aus einer Lösung von frisch gefällter Zinnsäure in starker Salpetersäure in seideglänzenden Schuppen aus. Das Salz hydrolysiert außerordentlich leicht.

Metallorganische Verbindungen des Zinns können aus Zinn-Natrium-Legierungen mit Halogenalkylen oder nach der **Griguardschen** Reaktion (vgl. den Artikel „**Metallorganische Verbindungen**") dargestellt werden. Außer mit vier kann das Zinn sich auch mit einem, zwei oder drei Alkylen vereinigen und die dadurch entstehenden ungesättigten Verbindungen bilden Oxyde, Hydroxyde und salzartige Verbindungen wie: $Sn(C_2H_5)_2O$; $(CH_3)_3SnOH$; $Sn(CH_3)Br_3$; $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$; $Sn(CH_3)_3J$ u. a.

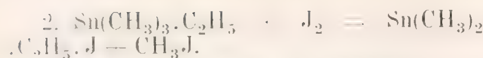
Ueber die Darstellung des **d-Methyläthyl-n-propylzinnjodids**,

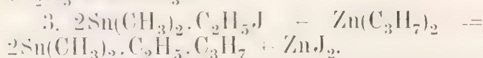


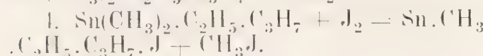
einer optisch aktiven Zinnverbindung, geben folgende Gleichungen Aufschluß:



1. $2Sn(CH_3)_3J + Zn(C_2H_5)_2 = Sn(CH_3)_3 . C_2H_5 + ZnJ_2$.

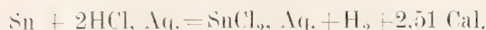

2. $Sn(CH_3)_3.C_2H_5 + J_2 = Sn(CH_3)_2.C_2H_5.J + CH_3J.$


3. $2Sn(CH_3)_2.C_2H_5J + Zn(C_3H_7)_2 = 2Sn(CH_3)_2.C_2H_5.C_3H_7 + ZnJ_2.$

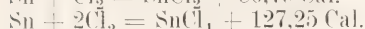

4. $Sn(CH_3)_2.C_2H_5.C_3H_7 + J_2 = Sn.CH_3.C_2H_5.C_3H_7.J + CH_3J.$

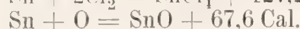
Es ist ein in Wasser fast unlösliches gelbes Oel, das bei 270° siedet. Durch Umsetzung mit Silber-d-kampfersulfonat erhält man die entsprechende optische aktive Verbindung.

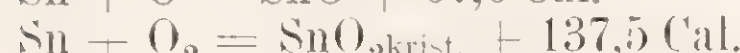
8. Thermochemie. Bildungswärmen:


$Sn + 2HCl.Aq. = SnCl_2.Aq. + H_2 + 2,51$ Cal.


$Sn + Cl_2 = SnCl_2 + 80,79$ Cal.


$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4 + 127,25$ Cal.


$Sn + O = SnO + 67,6$ Cal.


$Sn + O_2 = SnO_{2\,krist.} + 137,5$ Cal.


$Sn + O_2 + H_2O = H_2SnO_3 + 133,5$ Cal.

9. Kolloidchemie. Bringt man unter Methylalkohol zwischen Elektroden aus Eisen elektrolytisch gewonnenes Zinn und legt einen Strom von 110 Volt an, so zerstäubt das Zinn unter lebhafter Bewegung und Funkenbildung und es entsteht ein tiefbraun gefärbtes Methylalkosol. Die spezifische Leitfähigkeit dieses Sols ist $12,5.10^{-6}$; die Zinnteilchen wandern im Potentialgefälle nach der Kathode. Auf gleiche Weise wurde auch ein Aethylalkosol und ein Aetherosol des Zinns dargestellt.

Kolloide Zinnsäure. Beim Eingießen einer sehr verdünnten Lösung von $SnCl_4$ in verdünntes wässeriges Ammoniak entsteht zunächst ein gallertartiger weißer Niederschlag, der sich durch weiteren Zusatz von Wasser klar auflöst. Durch Dialyse dieser Lösung erhält man das reine Hydrosol der a-Zinnsäure, das durch Natronlauge und viele Salze in das gallertartige Gel übergeführt wird. Auch durch verdünnte Schwefelsäure und größere Mengen Salpetersäure tritt Gelbildung ein, dagegen nicht durch Salzsäure. Das Gel kann durch geringe Mengen Ammoniak peptisier twerden. Das durch Dialyse einer mit Salzsäure angesäuerten Kaliumstannatlösung hergestellte Hydrosol der a-Zinnsäure geht beim Kochen in das Hydrosol der b-Zinnsäure über. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das SnO_2 an die Anode.

Kolloides Zinndisulfid entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in Zinnsäurehydrosol geleitet und die Lösung erhitzt wird. .

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie Bd. III Abtlg. 2.* — ***Gmelin-Krauts*** *Handbuch der anorganischen Chemie Bd. IV Abtlg. 1.*

Julius Gewecke.

g) Blei.

Plumbum. Pb. Atomgewicht 207,10.

1. Vorkommen. 2. Geschichte. 3. Gewinnung. 4. Verwendung. 5. Eigenschaften. 6. Elektrochemie. 7. Analytische Chemie. 8. Spezielle Chemie. 9. Thermochemie. 10. Kolloides Blei.

1. Vorkommen. Das Blei kommt hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz, PbS, vor. Das Mineral ist weit verbreitet in der Natur und ist das wichtigste für die Gewinnung des Bleies. Der Bleiglanz findet sich in allen europäischen Ländern; in Deutschland im sächsischen Erzgebirge im Harz, in Oberschlesien usw. Ferner befinden sich reiche Lager von Bleiglanz in Nordamerika, vor allem in den Staaten New York, Illinois, Utah, ferner in Mexiko und Brasilien. In Asien findet man ihn am Altai und in Vorderindien; in Afrika in Algier und Tunis; in Australien in Queenstown, Neusüdwales usw.

Von anderen Bleimineralien seien erwähnt das Vitriolbleierz oder Anglesit, $PbSO_4$, das Weißbleierz oder Cerussit, $PbCO_3$, welches mit Ton gemengt, auch Bleierde genannt wird. Diese Erze, sowie der Pyromorphit, $3Pb_3(PO_4)_2 . PbCl_2$, und Minnetesit, $3Pb_3(AsO_4)_2 . PbCl_2$, sind aus Bleiglanz entstanden. Seltener findet man das Rotbleierz, $PbCrO_4$, das Gelbbleierz, $PbMoO_4$, und das Scheelbleierz, $PbWO_4$; auch kommen diese Erze für die Gewinnung des Bleis nicht in Frage.

2. Geschichte. Vor mehr als drei Jahrtausenden war bereits das Blei den alten Aegyptern bekannt. Im Altertum wurde das Blei vielfach mit dem Zinn verwechselt und erst Plinius unterscheidet scharf das Blei als plumbum nigrum vom Zinn, dem plumbum album. Von den Römern wurde das Blei schon zu Wasserleitungsröhren verwandt und auch viele Verbindungen des Bleis waren den Alten bekannt z. B. das Bleioxyd, die Mennige, das Bleiweiß und der Bleiglanz.

3. Gewinnung. Wie schon erwähnt, wird vor allem der Bleiglanz verhüttet und zwar geschieht dies nach drei verschiedenen Verfahren, welche man als Niederschlagsarbeit, Röstreaktionsarbeit und Röstreduktionsarbeit bezeichnet.

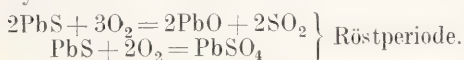
Die Niederschlagsarbeit ist nur bei reinen Bleierzen anwendbar, sie wird im Oberharz, in Spanien und Nordamerika ausgeführt und beruht darauf, daß das Blei aus dem Bleiglanz durch Eisen niedergeschlagen wird.


$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Man nimmt jedoch Eisengranalien nur dann, wenn die Niederschlagsarbeit in niedrigen Schacht- oder Flammöfen ausgeführt

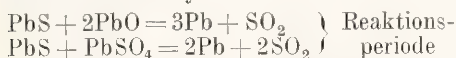
wird. Meistens verwendet man Kiesabbrände oder eisenoxydhaltige Schlacke, welche mit Koks gemischt dem Bleiglanz zugesetzt werden. Im Hochofen entsteht dann zunächst schwammiges Eisen, welches infolge seiner feinen Verteilung sehr energisch einwirkt. Stets aber bleibt ein Teil des Bleiglanzes unverändert und bildet mit Schwefeleisen den Bleistein, der 7 bis 15% Blei enthalten und nur durch sehr hohe Temperaturen bleiarm gemacht werden kann.

Die Röstreaktionsarbeit wird bei reinen, kieselsäurearmen Bleierzen angewandt Die Erze werden in großen Oefen längere Zeit unter Luftzutritt bei beginnender Rotglut geröstet, wobei Schwefeldioxyd, Bleioxyd und Bleisulfat entsteht.



$$\left.\begin{array}{l} 2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2 \\ PbS + 2O_2 = PbSO_4 \end{array}\right\} \text{Röstperiode.}$$

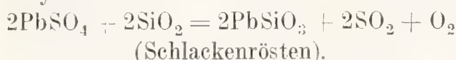
Wenn ungefähr zwei Drittel des angewandten Bleiglanzes oxydiert sind, so wird bei Luftabschluß stärker erhitzt und es reagiert dann das unveränderte Bleisulfid mit dem Bleioxyd bezw. Bleisulfat derart, daß Blei und Schwefeldioxyd entsteht:



$$\left.\begin{array}{l} PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2 \\ PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2 \end{array}\right\} \text{Reaktionsperiode}$$

Die verbleibenden Rückstände, welche bis zu 50% Blei enthalten können, werden in Schachtöfen zugute gemacht.

Die Röstreduktionsarbeit eignet sich für alle Bleierze. Sie wird aber meistens bei Erzen angewandt, die viel Kieselsäure und Sulfide anderer Metalle, z. B. Cu_2S, ZnS, As_2S_3, Sb_2S_3 enthalten. Die Erze werden zunächst dadurch aufbereitet, daß man sie pocht und dann in Setzmaschinen auf Rüttelsieben unter Wasser nach dem spezifischen Gewicht sondert. Die so erhaltenen „Schliche" werden dann unter fortwährendem Umrühren möglichst vollständig geröstet. Da sich aber hierbei stets auch Bleisulfat bildet, so gibt man, um dieses zu zersetzen, gegen Ende der Röstung quarzhaltige Zuschläge hinzu. Es entsteht dann Bleisilikat und Schwefeldioxyd:



$$2PbSO_4 + 2SiO_2 = 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

(Schlackenrösten).

Neuerdings setzt man den zu röstenden Erzen Kalk zu und erreicht dadurch eine glattere Ueberführung in Bleioxyd.

Das Röstgut, welches im wesentlichen aus Bleioxyd und Bleisilikat besteht, wird zerschlagen, mit Koks, eisenoxydulhaltigen Zuschlägen und Kalkstein oder Schlacken vermischt und im Hochofen niedergeschmolzen. Der Zusatz von Eisenoxydul ist notwendig, um das Bleisilikat in Bleioxyd überzuführen. Vorhandenes CuS geht in Cu_2S über und bildet mit dem Schwefeleisen und wenig Bleisulfid den Bleistein, welcher sich im Gestell des Ofens über dem Blei sammelt, während die Schlacke dauernd abfließt. Blei und Bleistein werden in eiserne Herde abgestochen, wo der zuerst erstarrende Bleistein von dem noch flüssigen Blei abgehoben wird. Der Bleistein wird eventuell auf Kupfer weiter verarbeitet.

Das nach einem der drei beschriebenen Verfahren gewonnene Blei wird Werkblei genannt. Es enthält stets kleine Mengen anderer Metalle.

Die Analyse eines Werkbleis aus Clausthal ergab: 98,29% Pb, 0,186% Cu, 0,7203% Sb, 0,0064 %As, 0,0048% Bi, 0,1412% Ag, 0,0064% Fe, 0,0028% Zn, 0,0023% Ni.

Um das Werkblei von diesen Beimengungen, welche die Eigenschaften derselben zum Teil sehr stark beeinflussen, zu befreien wird es einer Raffinade unterworfen. Man schmilzt das Werkblei bei Luftzutritt auf einem Herde, wobei sich nacheinander Bleistannat, Bleiarsenat und Bleiantimonat auf der Oberfläche bilden und abgezogen werden. In das Blei werden dann nach Parkes 2% Zink eingerührt, welches sich beim ruhigen Erkalten wieder oben auf dem Blei als Zinkschaum sammelt und welches neben Blei alles Kupfer, Silber und Gold enthält. Das im Blei verbleibende Zink, Eisen und Nickel lassen sich durch Einleiten von Wasserdampf in das geschmolzene Metall oxydieren.

In Nordamerika reinigt man das Werkblei auch elektrolytisch und gewinnt ein Reinblei, das nur noch Spuren von Verunreinigungen enthält.

Will man für den Laboratoriumsbedarf absolut reines Blei herstellen, so stellt man zuerst dünne Bleiplatten einige Stunden in eine warme Bleiacetatlösung, um etwa vorhandenes Kupfer und Silber abzuscheiden. Dann fällt man die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, führt das gefällte Bleisulfat durch Ammonkarbonat in Bleikarbonat und dieses durch Glühen in Oxyd über. Das Bleioxyd endlich wird durch Schmelzen mit Cyankalium zu Blei reduziert.

4. Verwendung. Das Metall wird zu Wasserleitungsröhren und in den Schwefelsäurefabriken zum Auskleiden der Schwefelsäurekammern und Türme und zu Konzentrationsgefäßen für die Schwefelsäure gebraucht. Ferner wird es zur Herstellung von Geschossen und Geschoßkernen benutzt und vor allem wichtig ist die Verwendung des Bleis in den Akkumulatoren.

Durch Zusatz anderer Metalle lassen sich die Eigenschaften des Bleis stark verändern und es werden deshalb auch die Bleilegierungen vielfach benutzt, so die Legierung von Blei mit Antimon, das Hartblei, zu Buchdrucklettern; eine Legierung von Blei, Antimon und Zinn als Lagermetall. Blei mit 50% Zinn legiert, bildet das Schnellot,

mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$% Arsen wird es zur Herstellung von Schrot verwandt.

Von den Bleiverbindungen sind viele geschätzte Mineralfarben z. B. das Bleiweiß ($PbCO_3$), das Bleichromat, Chromgelb ($PbCrO_4$) u. a. In der Glasfabrikation werden durch Zusatz von Bleioxyd zur Glasmasse die stark lichtbrechenden, leicht schmelzbaren Gläser (Flintgläser, Kristallgläser) hergestellt.

5. Eigenschaften. Das Blei ist dimorph und zwar kristallisiert es regulär und monoklin. Meistens erhält man es in regulären Formen, wie beim Erstarren des geschmolzenen Bleis oder bei der Ausfällung aus Lösungen durch Zink. Die frische Schnittfläche am Blei zeigt es als bläulichweißes, stark glänzendes Metall. Infolge von Oxydation verliert es den Glanz an der Luft sehr rasch und es überzieht sich mit einer dünnen, mattgrauen Schicht von Bleisuboxyd. Das spezifische Gewicht für gegossenes Blei ist $D_4^{0} = 11{,}352$, für gewalztes $D_4^0 = 11{,}358$—65. Das spezifische Gewicht beim Schmelzpunkt des Bleis ist $D^{325} = 11{,}005$, wenn es noch fest, $D^{325} = 11{,}645$, wenn es flüssig ist. Die Härte des Bleis ist 1,5 (Diamant = 10), es ist das weichste aller Schwermetalle und deshalb leicht zu verarbeiten. Blättchen von Blei können unter 2000 Atmosphären Druck zu einer kompakten Masse vereinigt werden. Bei einer Zugkraft von 0,3 kg pro mm^2 erleidet das Blei eine eben merkliche Aenderung. Elastizitätsmodul bei 20° = 1656 kg/mm^2. Torsionsmodul bei 20° = 550. Schmelzpunkt = 327,5°. Im Vakuum des grünen Kathodenlichtes siedet es bei 1140 bis 1173°. Aus Dampfdichtebestimmungen bei 1870° folgt, daß der Bleidampf einatomig ist. Ebenso ist das im Quecksilber gelöste Blei darin einatomig. Die Schmelzwärme ist gleich 5,32—5,37 Kal. pro kg. Die spezifische Wärme des festen Metalls ist bei 18° 0,02993, die Atomwärme 6,2 d. h. das Blei gehorcht dem Dulong-Petitschen Gesetz. Das spezifische Leitvermögen ist bei

—183°	—78°	0°	100°	Schmelzpunkt	
16,6	7,11	4,91—5,2	3,60—3,64	1,98 fest	$1{,}04 \cdot 10^4$ flüssig $\frac{1}{\Omega}$

Physiologische Wirkung. Alle Bleiverbindungen sind, auch wenn sie in geringer Menge genossen werden, äußerst giftig. Da das aufgenommene Blei nicht wieder vom Organismus ausgeschieden wird, sondern sich darin ansammelt, so verursachen auch ganz geringe Spuren von Blei bei dauernder Aufnahme schwere Erkrankungen. Besonders die Arbeiter in den Bleiwerken und die Setzer in den Druckereien haben darunter zu leiden und müssen vor der Aufnahme staubförmiger Bleiverbindungen geschützt werden. Auch durch Verwendung von bleihaltigen Eß- und Kochgeschirren können Vergiftungen hervorgerufen werden. Legierungen, die zu diesem Zwecke hergestellt werden, dürfen in Deutschland nur bis zu 10% Blei enthalten. Auch der Gehalt des durch Bleiröhren fließenden Trinkwassers an Blei ist von großer hygienischer Bedeutung.

6. Elektrochemie. Das Blei tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Einwertig ist es anscheinend nur in der Verbindung mit Sauerstoff, dem Bleisuboxyd, Pb_2O, und es ist noch nicht sicher festgestellt, ob es auch einwertige Ionen zu bilden vermag. Sowohl das Ion des zweiwertigen Bleis, das Plumboion $Pb^{\cdot\cdot}$, als auch das des vierwertigen, das Plumbiion $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, ist farblos. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Plumboions ist bei 18° $l_{18} = 61{,}1$. Die Plumbosalze sind in verdünnten Lösungen weitgehend und zwar ternär ionisiert. In den Lösungen der Plumbisalze ist dagegen die Konzentration der Plumbiionen nur gering. Das Plumbiion ist im Gegensatz zum Plumboion nur sehr schwach elektropositiv und die Neigung in das Plumboion überzugehen ist groß. Aus Messungen des Oxydationspotentials mit PbO_2 gesättigter Plumbinitratlösung ergab sich unter der Annahme, daß diese Lösung gleichviel Plumbo- und Plumbiionen enthält, für die Tendenz des Ueberganges der einen Ionenart in die andere der Wert $E_{h\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = 1{,}8$ Volt. Für die Bildung von Plumbiionen als metallischem Blei würde daraus folgen $E_{h\,Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = +\,0{,}8$ Volt. Für die Tendenz des metallischen Bleis in das Plumboion überzugehen ergab sich aus Potentialmessungen an Bleinitratlösungen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode $E_{h\,Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot}} = -0{,}12$ Volt. Das Blei ist demnach nur wenig unedler als der Wasserstoff. In einer n. $Pb^{\cdot\cdot}$-Lösung, die n. $H^{\cdot}$ enthält, müßte sich an metallischem Blei bei 0,12 Volt Wasserstoff entwickeln. Dies tritt jedoch nicht ein, vielmehr wird erst mit 0,64 Volt Ueberspannung Wasserstoff abgeschieden. Die Ueberspannung kann man jedoch durch Berührung des Bleis mit einer Platinspitze aufheben. Da infolge der Ueberspannung der an einer Bleielektrode entwickelte Wasserstoff im Entstehen hohen Druck besitzt, so ist das Blei ein geeignetes Elektrodenmaterial für elektrolytische Reduktionen. Durch Zink und Eisen wird das Blei aus seinen Lösungen gefällt.



$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Pb.$$

Stellt man einen Zinkstab in eine Bleisalzlösung, so scheidet sich an ihm das Blei als verzweigte Kristallmasse, als „Bleibaum" ab.

Mit dem Atomgewicht 207,1 gehört das Blei in die vierte Gruppe des periodischen Systems. Die Aehnlichkeit des Bleis mit den in gleicher Horizontalreihe stehenden Elementen Thallium und Wismut wird besonders deutlich beim Vergleich des metallischen Bleis mit dem metallischen Thallium. Beide Elemente besitzen ein hohes spezifisches Gewicht, geringe Härte und beide werden leicht oxydiert. Weit größer sind die Analogien, durch die das Blei in Beziehung tritt zu den in gleicher Vertikalreihe stehenden Elementen Germanium und Zinn. Alle drei Elemente treten in Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Das Bleihydroxyd reagiert amphoter wie die Hydroxyde des Germaniums und Zinns und das Blei bildet wie diese Elemente auch Organoverbindungen.

7. Analytische Chemie. Alle Bleiverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, ein duktiles Metallkorn und einen gelben Oxydbeschlag. Bleiionen bilden mit den Anionen des Schwefelwasserstoffs, der Schwefelsäure, Chromsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure schwerlösliche Salze.

Schwefelwasserstoff fällt auch aus verdünntesten sauren oder alkalischen Lösungen schwarzes Bleisulfid. Aus salzsäurehaltigen Lösungen kann zuerst orangerotes Bleisulfochlorid entstehen, das durch mehr Schwefelwasserstoff in Bleisulfid übergeht. Bleisulfid löst sich in kochender doppeltnormaler Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel:

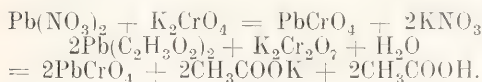


$$3\,PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3\,S.$$

Dadurch, daß meistens ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, entsteht auch schwerlösliches Bleisulfat. Je konzentrierter die Salpetersäure ist, um so mehr Bleisulfat wird gebildet.

Schwefelsäure fällt weißes Bleisulfat. Es ist unlöslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, löslich in konzentrierter heißer Salzsäure und in Lösungen von Ammonacetat und ammoniakalischem Ammontartrat.

Alkalichromate und Alkalibichromate geben eine gelbe Fällung von Bleichromat



$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$
$$2Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O$$
$$= 2PbCrO_4 + 2CH_3COOK + 2CH_3COOH.$$

Bleichromat ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure und Alkalilauge.

Durch Salzsäure und lösliche Chloride wird aus nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter lösliches Bleichlorid geällt.

Jodkalium fällt gelbes Bleijodid. Beim Abkühlen einer kochenden, mit Bleijodid gesättigten Lösung scheidet es sich in goldgelben Blättchen aus.

Löslichkeit der analytisch wichtigen Bleisalze:

Bleisulfid ist in Wasser unlöslich.

1 Teil Bleisulfat löst sich in 23809 Teilen H_2O bei 15°.

In schwefelsäurehaltigem Wasser ist es noch schwerer löslich, in Alkohol ganz unlöslich.

1 Teil Bleichlorid löst sich in 135 Teilen kochendem H_2O.

1 Teil Bleijodid löst sich in 194 Teilen kochendem H_2O.

Quantitativ wird das Blei als Bleisulfat und elektrolytisch als Bleisuperoxyd bestimmt. Mittels verdünnter Schwefelsäure läßt es sich von Metallen, deren Sulfate löslich sind, trennen. Das gefällte Bleisulfat wird über einem Goochtiegel filtriert, zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol gewaschen und schwach erhitzt.

Zur quantitativen Trennung benutzt man auch die Fällung als Sulfid und die Löslichkeit desselben in Salpetersäure.

Elektrolytisch bestimmt man das Blei aus einer Lösung, die auf 150 bis 200 ccm 20 bis 30 ccm konzentrierte Salpetersäure und nicht mehr als 0,5 g Bleinitrat enthält. Durch einen Strom von 0,5 Ampere wird das Blei als Bleisuperoxydhydrat anodisch an einer mattierten Platinschale abgeschieden. Nach dem Auswaschen ohne Stromunterbrechung und Trocknen wird es durch gelindes Glühen in Bleioxyd übergeführt und gewogen.

8. Spezielle Chemie. Das Blei ist ein ziemlich unedles Metall, das von Sauerstoff, den Halogenen und Säuren leicht angegriffen wird. In vielen Fällen bleibt der Angriff nur ein oberflächlicher, weil sich das Metall infolge der Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen mit einer schützenden Deckschicht überzieht. Bei gewöhnlicher Temperatur greift Sauerstoff das Blei nur oberflächlich an, beim Schmelzen an der Luft entstehen auf dem Metall bunte Anlauffarben und es bedeckt sich langsam mit der sogenannten Bleiasche, die wesentlich aus Bleisuboxyd besteht. Bei Rotglut entsteht Bleioxyd und bei höherem Erhitzen (bis 550°) Mennige. Das bei der Reduktion von Bleitartrat gebildete fein verteilte Blei entzündet sich an der Luft. Von den Halogenen greift Fluor am stärksten, Jod am schwächsten an. Im Schwefeldampf entsteht Bleisulfid. Flußsäure greift, wegen der Bildung von unlöslichem Bleifluorid, das Blei nur oberfläch-

lich an und kann daher in Bleigefäßen aufbewahrt werden. Infolge der Unlöslichkeit des Bleisulfats läßt sich das Blei in den Schwefelsäurefabriken auch zu Konzentrationsapparaten verwenden. Man konzentriert die Schwefelsäure in Bleipfannen bis auf 60° Beaumé. Unreines Metall wird von der Säure leichter angegriffen als chemisch reines. Während konzentrierte Salzsäure nur langsam auf Blei einwirkt, wird es von Salpetersäure glatt unter Entwickelung von Stickoxyden gelöst. Verdünnte, schwache Säuren wie Essigsäure lösen das Blei nur bei Luft- bezw. Sauerstoffzutritt.

Von großer hygienischer Bedeutung ist die Einwirkung von luft- und kohlensäurehaltigem Wasser auf das Blei, da die Trinkwässer diese Stoffe enthalten und vielfach durch Bleiröhren fortgeleitet werden. Reines, lufthaltiges destilliertes Wasser kann, seinem Sauerstoffgehalt entsprechend, bis zu 140 mg Blei pro Liter lösen. Bei Gegenwart von Kohlensäure im Wasser werden infolge der Bildung des schwerlöslichen Karbonats weit geringere Mengen Blei gelöst; etwa 14 mg pro Liter bei einem Gehalt von Sauerstoff und Kohlensäure im Verhältnis 1 : 5. Größere Mengen ungebundener Kohlensäure erhöhen die Löslichkeit des Bleis, Anwesenheit von Bikarbonat vermindert sie.

Bleisuboxyd, Pb_2O, entsteht bei möglichst schwachem Erhitzen von Bleioxalat im Kohlensäurestrom. Es ist im grauschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. Von Säuren wird es unter Bildung von Plumbosalz und Abscheidung von Blei zersetzt.

Verbindungen des zweiwertigen Bleis, Plumboverbindungen.

Bleifluorid, PbF_2, erhält man bei Einwirkung von wässeriger Flußsäure auf Bleikarbonat oder Bleihydroxyd als weißes, in Wasser und Flußsäure wenig lösliches Pulver.

Bleichlorid, $PbCl_2$, entsteht durch Fällen von gelöstem Bleinitrat oder -acetat mit Salzsäure oder gelösten Chloriden. Es kristallisiert in weißen, seideglänzenden rhombischen Kristallen vom spezifischen Gewicht 5,802. Schmelzpunkt 502°. Das geschmolzene Bleichlorid ist zum Teil in Ionen gespalten. Im Kohlensäurestrom läßt es sich unzersetzt destillieren. Wasserdampf wirkt bei 110° und höherer Temperatur unter Bildung von Salzsäure und Oxychlorid ein. Deshalb wird auch das Bleichlorid beim Erhitzen an feuchter Luft hydrolysiert. Durch Wasserstoff wird es schon unterhalb des Schmelzpunktes reduziert.

In 1 l Lösung sind enthalten:

bei	8°	12.5°	18°	25°	100°
	7.0	7,41	9,34	10,8	33,4 g $PbCl_2$.

Durch Zusatz verdünnter Salzsäure wird die Löslichkeit infolge des Dissoziationsrückganges stark vermindert.

In 1 l Lösung sind gelöst bei 25°:

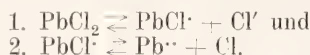
bei Zusatz von	0.5	1,0	2,0	6	10 g HCl
	9.0	7,6	6.0	3,1	1.8 g $PbCl_2$

In konzentriert salzsauren Lösungen ist dagegen die Löslichkeit infolge von Komplexbildung erheblich größer.

Aequivalent Leitfähigkeit Λ in reziproken Ohm bei 25°:

v	18	36	72	144	288	576	1152
Λ	81,6	91,6	103,3	111,1	113,3	117,4	121,9

Die Dissoziation des gelösten Bleichlorids erfolgt beim Verdünnen in zwei Stufen


1. $PbCl_2 \rightleftarrows PbCl^{\cdot} + Cl'$ und
2. $PbCl^{\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$.

Die Ionisation 1, welche ungefähr so stark ist wie bei Kochsalzlösungen gleicher Konzentration, wird durch die Ionisation 2 beeinflußt. Für die Dissoziation einer bei 25,3° gesättigten Bleichloridlösung erhielt man folgende Werte: undissoziiertes $PbCl_2$ 6,2 %, $PbCl^{\cdot}$-Ionen 43,7 %, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen 50,1 %.

Basische Bleichloride. Die beiden Salze $PbCl_2 . PbO$ und $PbCl_2 . 2PbO$ kommen in der Natur vor. Künstlich erhält man sie durch Zusammenschmelzen der Komponenten.

Pattinsons Bleiweiß, $PbCl_2 . PbO . H_2O$, das als Malerfarbe in den Handel kommt, wird technisch durch unvollständige Fällung von Bleichloridlösung mit Kalkwasser dargestellt.

Doppelsalze des Bleichlorids sind in großer Zahl bekannt. Sie entstehen durch Zusammenschmelzen der Komponenten, z. B. das $PbCl_2 . 2KCl$, oder auf nassem Wege, wenn man kaltgesättigte Chloridlösungen in der Hitze mit Bleichlorid sättigt und erkalten läßt, z. B. $2PbCl_2 . NH_4Cl$; $PbCl_2 . RbCl$; $PbCl_2 . 2MgCl_2 . 13H_2O$ u. a.

Bleibromid, $PbBr_2$, wird analog wie Bleichlorid hergestellt. Es kristallisiert in weißen, rhombischen Nadeln. Am Licht schwärzt es sich durch Abscheidung von Blei. Spezifisches Gewicht 6,630. Schmelzpunkt 489°. Das geschmolzene Salz leitet den elektrischen Strom. Von Wasserstoff wird es in der Hitze reduziert.

1 l H_2O löst bei

0°	15°	25°	55°	70°	100°
4,554	7,305	9,744	21,376	33,43	47,51 g $PbBr_2$.

Durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure wird die Löslichkeit stark herabgesetzt, bei sehr hohen Säurekonzentrationen dagegen erhöht.

$PbBr_2 . 3H_2O$ scheidet sich beim Zusatz von HBr in großem Ueberschuß zu einer ½ %igen Bleibromidlösung in seideglänzenden Nadeln aus.

Von basischen Bleibromiden sind bekannt: $PbBr_2 . PbO . 2H_2O$; $PbBr_2PbO . H_2O$. Doppelsalze des Bleibromids lassen

sich analog denen des Bleichlorids erhalten, z.B. $PbBr_2 . 2KBr . H_2O$; $PbBr_2 2NH_4BrH_2O$; $PbBr_2 . 2 MgBr_2 . 6 H_2O$ u. a.

Bleijodid, PbJ_2, fällt aus Bleisalzlösungen auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure oder löslichen Jodiden als gelber kristallinischer Niederschlag. Aus heißem Wasser umkristallisiert, bildet es lebhaft schillernde, sechsseitige, goldglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 383⁰. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt es Jod ab. Geschmolzenes Bleijodid leitet den elektrischen Strom.

1 l Wasser löst bei

0⁰	15⁰	25⁰	55⁰	80⁰	100⁰	
0,442	0,613	0,764	1,755	3,023	4,36	g PbJ_2

Infolge von Komplexbildung ist die Löslichkeit in konzentrierten Alkalijodidlösungen erheblich größer.

Doppelsalze: $PbJ_2 . KJ . 2H_2O$; $PbJ_2 . 2MgJ_2$; $3PbJ_2 . 2AlJ_3 . 10H_2O$ u. a.

Bleicyanid, $Pb(CN)_2$, entsteht als weißer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag beim Zusatz von Blausäure oder Alkalicyanid zu Bleisalzlösungen.

Bleirhodanid, $Pb(CNS)_2$, bildet sich in gelben Kristallen beim Schütteln von Bleiacetatlösung mit einer Lösung von Rhodankalium. Es löst sich nur wenig in Wasser, von kochendem Wasser wird es zersetzt. Chlor und Salpetersäure wirken heftig auf das Salz ein, letztere oxydiert es zu Bleisulfat.

Bleioxyd, Bleiglätte, PbO, existiert in verschiedenen Modifikationen. Gelbes Bleioxyd entsteht beim Kochen von Bleihydroxyd mit 10%iger Natronlauge. Nach dem Waschen und Trocknen ist es ein gelblichgrüner, kristallinischer Körper, vom spezifischen Gewicht $D_4^{20} = 9,5$. Durch Reiben nimmt es die gelblichbraune Farbe des käuflichen Bleioxyds an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die gelbe Modifikation instabil, doch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile, rote Modifikation sehr gering. Rotes Bleioxyd erhält man bei längerem Erhitzen von Bleihydroxyd mit konzentrierter Natronlauge. Das gelbe Bleioxyd ist etwas löslicher in Wasser als das rote; für jenes fand man bei 22⁰ $1,10 . 10^{-4}$ Grammäquivalent pro Liter, für dieses $0,56 . 10^{-4}$. Außer diesen beiden gibt es noch andere Bleioxydprodukte. Technisch stellt man Bleioxyd durch Oxydation von Blei an der Luft her. Aus geschmolzenem Blei entsteht unterhalb der Schmelztemperatur des Oxyds bei Luftzutritt ein gelbes Pulver, auch Massicot genannt. Steigt die Temperatur über den Schmelzpunkt des Oxyds, wie bei der Bleientsilberung, so fließt die geschmolzene Bleiglätte vom Treibherd in eiserne Kästen ab, in denen es erstarrt. Es bildet sich dann durch den Zerfall der erstarrten Masse in Schuppen die „Schuppenglätte", die gelblich und rötlich ausfallen kann und demgemäß als Silberglätte oder Goldglätte bezeichnet wird. Der Schmelzpunkt des Oxyds liegt etwa bei 875⁰. Von Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd und Cyankalium wird es in der Hitze leicht zu Metall reduziert. Bleioxyd löst sich in Säuren und Basen. Die wässerige Lösung des Oxyds greift Glas an unter Bildung von Bleisilikat. Aus Ammonchlorid macht es Ammoniak frei:



$$PbO + NH_4Cl = Pb(OH)Cl + NH_3.$$

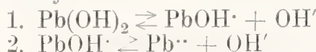
Es wird zur Darstellung von Firnis verwandt, da es das Eintrocknen des Leinöls an der Luft beschleunigt.

Bleihydroxyd. Es sind verschiedene Hydrate des Bleioxyds bekannt.

$2PbO . H_2O$ entsteht durch Fällen von Bleiacetat mit Kalilauge.

$3PbO . H_2O$ scheidet sich beim Stehenlassen einer Mischung von gesättigter Bleiacetatlösung mit Ammoniak in geschlossenen Gefäßen in glänzenden Oktaedern ab. Es ist in Wasser etwas löslich und bläut rotes Lackmuspapier. Bei 130⁰ gibt es Wasser ab und geht in Bleioxyd über.

Bleihydroxyd ist amphoter. Das gelöste Hydroxyd ionisiert in zwei Stufen



1. $Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^{\cdot} + OH'$
2. $PbOH^{\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + OH'$

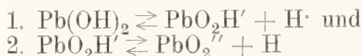
von denen die erste überwiegt. Genaues über die Stärke der Base $Pb(OH)_2$ läßt sich nicht sagen.

Bleihydroxyd löst sich in Alkalien unter Bildung von Alkaliplumbiten



$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Pb(ONa)_2 + 2H_2O,$$

es zeigt also auch saure Eigenschaften. Demnach wäre auch eine Dissoziation nach



1. $Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbO_2H' + H^{\cdot}$ und
2. $PbO_2H' \rightleftarrows PbO_2'' + H$

möglich. In verdünnten Laugen, z. B. von NaOH, entsteht wohl das Mononatriumplumbit, in konzentrierteren reagiert das Hydroxyd wie eine zweibasische Säure. Alkaliplumbite werden als Beizen bei der Wollfärbung verwandt.

Bleisulfid, PbS, wird dargestellt durch Erhitzen von Blei in Schwefeldampf oder durch Fällen gelöster Bleisalze mit Schwefelwasserstoff oder löslichen Sulfiden. In der Natur findet es sich als Bleiglanz in großen, regulären Kristallen, die starken Metallglanz besitzen. Das aus essigsaurer Lösung gefällte Schwefelblei ist amorph, das aus stark salpetersaurer Lösung gefällte regulär kristallisiert. Amorphes Bleisulfid ist braunschwarz, kristallinisches bleigrau. Schmelzpunkt 1120⁰. Im Vakuum sublimiert es oberhalb 600⁰. Amorphes Bleisulfid leitet die Elektrizität schlecht, kristallisiertes dagegen gut

und zwar ohne daß es dabei zersetzt wird; der Widerstand steigt mit steigender Temperatur. In Wasser ist es praktisch unlöslich. Beim Erhitzen an der Luft wird es zu Oxyd und Sulfat oxydiert. Konzentrierte Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von Bleinitrat, Bleisulfat und Abscheidung von Schwefel. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht Bleichlorid und Schwefelwasserstoff. Es ist unlöslich in einfach Schwefelammon. Ein Gemisch von Bleisulfid und Bleinitrat beginnt bei 40 bis 50° zu brennen.

Bleisulfochlorid, $PbS.PbCl_2$, entsteht durch Fällen einer Lösung von Bleichlorid in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff als roter Niederschlag. Es ist ein wenig beständiges Salz.

Bleiselenid, PbSe, kann durch Zusammenschmelzen von Blei mit Selen oder durch Fällen von Bleisalzlösungen mit Selenwasserstoff dargestellt werden. Das natürlich vorkommende Selenid heißt „Clausthalit“.

Bleitellurid, PbTe, wird analog dargestellt.

Bleiazid, $Pb(N_3)_2$, fällt bei Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung von Natriumazid als weißer Niederschlag, der im Ueberschuß von Bleiacetat löslich ist. Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die beim gelinden Erwärmen heftig explodieren.

Verbindungen des Bleis mit Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium scheinen nicht zu existieren.

Bleichlorit, $Pb(ClO_2)_2$, entsteht beim Fällen von Bleinitratlösung mit Kaliumchlorit. Die gelben Kristallschuppen explodieren beim Erhitzen.

Bleichlorat, $Pb(ClO_3)_2$, wird durch Behandeln von Bleioxyd mit der berechneten Menge Chlorsäure hergestellt und durch Alkoholzusatz und Abkühlen zum Kristallisieren gebracht. Es bildet weiße, glänzende, monokline Prismen. 100 g H_2O lösen bei 25,3° 254,7 g Bleichlorat.

Bleiperchlorat, $Pb(ClO_4)_2$, $3H_2O$, ist aus Bleioxyd und Ueberchlorsäure zu erhalten. Es bildet weiße, leicht lösliche Nadeln.

Bleibromat, $Pb(BrO_3)_2.H_2O$, wurde aus Bromsäure und Bleikarbonat hergestellt. Monokline, glänzende Kristalle.

Bleijodat, $Pb(JO_3)_2$, fällt als weißes, sehr schwer lösliches Salz auf Zusatz von Jodsäure zu einer Bleinitratlösung.

Bleithiosulfat, PbS_2O_3, entsteht als weißer Niederschlag auf Zusatz von Natriumthiosulfatlösung zu einer Bleinitratlösung. Beim Erwärmen schwärzt es sich unter Zersetzung. Es ist in Wasser wenig löslich, dagegen leichter in Alkalithiosulfatlösungen infolge Bildung komplexer Salze, z. B. von $PbS_2O_3.Li_2S_2O_3$; $PbS_2O_3.2Na_2S_2O_3$ u. a.

Bleisulfit, $PbSO_3$, entsteht aus Bleinitratlösung und Alkalisulfit als weißes, schwer lösliches Salz, das leicht durch Säuren zersetzt wird.

Bleisulfat, $PbSO_4$, kommt als Vitriolbleierz in der Natur in großen, rhombischen Kristallen vor, die isomorph sind mit Schwerspat und Arragonit. Künstlich erhält man es als weißes, kleinkristallinisches Pulver durch Fällen von Bleisalzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure. Schmelzpunkt über 1100°. Von Wasserstoff und Kohle wird es leicht zu Metall reduziert. Ein Liter Wasser löst bei 18° 0,0382 g $PbSO_4$. In Alkohol-Wassergemischen ist das Bleisulfat schwerer löslich. In verdünnter Schwefelsäure ist es ebenfalls schwerer, in konzentrierter dagegen leichter löslich.

Bei 18° löst sich im Liter

bei	1%	29%	64%	86%	99% H_2SO_4.
	0,027	0,012	0,046	0,197	0,72 g $PbSO_4$

Leicht löslich ist das Bleisulfat in Ammon- und Natriumacetatlösung, sowie in einer ammoniakalischen Weinsäurelösung, ein Verhalten, das für die Analyse von großer Bedeutung ist.

Bei 100° löst sich im Liter bei einem Gehalt von

280	320	370	450 g $NH_4C_2H_3O_2$
71,2	98,8	105,3	111,0 g $PbSO_4$.

Die basischen Sulfate $PbSO_4.PbO$, $PbSO_4.2PbO$ und $PbSO_4.3PbO$ entstehen aus einer Schmelze von $PbSO_4$ mit PbO.

Bleipersulfat, $PbS_2O_8.3H_2O$, wird durch Neutralisation von Ueberschwefelsäure mit Bleikarbonat hergestellt. Es bildet zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle. Es ist isomer mit Plumbisulfat.

Bleidithionat, $PbS_2O_6.4H_2O$, erhält man durch Auflösen von Bleikarbonat in wässeriger Dithionsäure. Das Salz entsteht dagegen nicht aus in Wasser suspendiertem PbO_2 und Schwefeldioxyd. Die farblosen hexagonalen Kristalle sind leicht in Wasser löslich.

Bleiselenat, $PbSeO_4$, ist ebenfalls ein weißes, schwer lösliches Salz.

Bleinitrit, $Pb(NO_2)_2.H_2O$, wird durch Vermischen äquivalenter Mengen gesättigter Silbernitrit- und Bleichloridlösungen hergestellt. Nach Filtration des gebildeten Chlorsilbers wird $^5/_6$ des Wassergehaltes der Lösung durch Ausfrieren entfernt und der verbleibende Rest über Schwefelsäure konzentriert. Bleinitrit bildet bernsteingelbe, prismatische Kristalle, die in Wasser sehr leicht löslich und sehr leicht zersetzlich sind. Für die Aequivalentleitfähigkeit Λ wurden bei 25° folgende Werte gefunden:

v	16	32	64	128	256	512	1024	
Λ	59,4	72,3	85,5	98,9	111,3	122,1	129,7	$\frac{1}{\Omega}$

Bleinitrit ist weniger ionisiert als Bleichlorid.

Mit den Alkalinitriten bildet das Bleinitrit Doppelsalze, die etwas beständiger sind als Bleinitrit selbst, z. B. $2Pb(NO_2)_2 . 3KNO_2 . xH_2O$; $Pb(NO_2)_2 . CsNO_2 . H_2O$ u. a.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, entsteht durch Auflösen von Blei, Bleioxyd oder Bleikarbonat in verdünnter, warmer Salpetersäure. Es kristallisiert in Oktaedern des regulären Systems. Beim Erhitzen zersetzt es sich nach:



$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2.$$

Bleinitrat ist in Wasser leicht löslich.

100 g H_2O lösen bei

0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
38,8	48,3	56,5	75,0	95,0	115	138,5 g $Pb(NO_3)_2$.

Durch Zusatz von Salpetersäure wird die Löslichkeit stark vermindert. Spezifisches Gewicht wässeriger Lösungen bei 17,5°

% $Pb(NO_3)_2$	2	6	10	20	28	36
$D_{17,5}^{17,5}$ =	1,016	1,050	1,087	1,190	1,288	1,400

Gefrierpunktserniedrigungen Δ

g Salz in 100 g H_2O	16,6	2,555	0,5749	0,09285
Δ	1,500°	0,325°	0,0815°	0,0145°

In verdünnten Lösungen ist das Salz ternär dissoziiert.

Aequivalentleitfähigkeiten Λ bei 18°

v	1	2	5	10	20	50	100
Λ	42,0	53,2	67,4	77,3	86,4	97,0	103,5

v	200	500	1000	5000	10 000
Λ	108,7	113,5	116,1	119,9	120,7

100 g absol. Methylalkohol lösen bei 20,5° 0,04 g $Pb(NO_3)_2$,

100 g absol. Aethylalkohol lösen bei 20,5° 1,37 g $Pb(NO_3)_2$.

Basische Nitrate entstehen beim Behandeln von Bleinitratlösung mit Bleioxyd oder Ammoniak, z. B. $Pb(NO_3)_2 . PbO . H_2O$ und $Pb(NO_3)_2 . 5PbO . H_2O$.

Bleihypophosphit, $Pb(H_2PO_2)_2$, erhält man durch Lösen von Bleioxyd in unterphosphoriger Säure. Rhombische Kristalle, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Bleiphosphit, $PbHPO_3$, entsteht beim Zusatz von Alkaliphosphitlösung zu Bleisalzlösung als weißes Pulver, das stark reduzierend wirkt.

Bleiorthophosphat, $Pb_3(PO_4)_2$. Man versetzt eine kochende Lösung von Dinatriumphosphat mit einer kochenden, schwach essigsauren Lösung von Bleiacetat. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver. Beim Fällen in der Kälte entsteht hauptsächlich sekundäres Bleiphosphat, $PbHPO_4$, ein in Wasser schwer lösliches, in monoklinen Prismen kristallisierendes Salz.

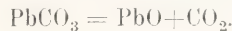
Primäres Bleiphosphat, $Pb(H_2PO_4)_2$, entsteht beim Erkalten einer Auflösung von sekundärem Bleiphosphat in heißer 90%iger Phosphorsäure.

Das in der Natur als Pyromorphit, $3Pb_3(PO_4)_2 . PbCl_2$ vorkommende Salz läßt sich auch künstlich darstellen durch Erhitzen von Bleiphosphat mit Bleichlorid auf 250°. Es bildet hellgelbe, durchsichtige, hexagonale Kristalle.

Bleipyrophosphat, $Pb_2P_2O_7$, entsteht als weißer, amorpher Niederschlag beim Fällen einer Bleisalzlösung mit Alkalipyrophosphatlösung.

Bleiorthoarsenat, $Pb_3(AsO_4)_2$, wird durch Fällen von Bleiacetatlösung mit Natriumarsenat dargestellt. Es ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Bleikarbonat, $PbCO_3$, erhält man durch Fällen einer Bleinitrat- oder Acetatlösung mit überschüssigem Alkalikarbonat in der Kälte. Es bildet weiße, durchsichtige Kristalle. Beim Erhitzen zersetzt es sich.



$$PbCO_3 = PbO + CO_2.$$

In Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Ein Liter Wasser löst bei 18° 0,0021 g. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es bedeutend leichter löslich. Die Löslichkeit des Karbonats verhält sich zu der des Sulfats wie 1 : 600. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht in basisches Salz verwandelt, erst bei 70° beginnt die Hydrolyse und es bildet sich das $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$ beim Kochen und Durchleiten von kohlensäurefreier Luft.

Basisches Bleikarbonat, $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$, ist eines der wichtigsten Bleisalze, denn es ist der Hauptbestandteil des Bleiweißes, einer geschätzten weißen Farbe von außerordentlicher Deckkraft. Das Salz obiger Zusammensetzung wird erhalten durch Schütteln von in Wasser suspendiertem Bleikarbonat mit Bleihydroxyd.

Für die Darstellung des Bleiweißes, welches schon Plinius bekannt war, kommen hauptsächlich zwei Verfahren, das holländische und das deutsche, in Betracht. Beide Verfahren beruhen auf der primären Oxydation des Bleis durch den Sauerstoff der Luft und nachfolgenden Ueberführung in Karbonat durch Kohlensäure.

Nach dem ältesten, holländischen Verfahren werden spiralförmig aufgerollte Bleiplatten in glasierte, teilweise mit Bieressig gefüllte Tontöpfe gestellt und die Gefäße in lose Haufen von Pferdemist eingebettet. Durch die bei der Gährung des Mistes entwickelte Wärme, durch den Luftsauerstoff und die ebenfalls bei der Gährung entstehende Kohlensäure wird dann das Blei

in Bleiweiß übergeführt. Nach einigen Wochen wird das Produkt mit kochendem Wasser gewaschen, um Bleiacetat zu entfernen, dann naß gemahlen und getrocknet.

Bei dem deutschen Verfahren werden winkelförmig gebogene Bleiplatten in geheizte Kammern gehängt, auf deren Boden sich Lohe und Essig befindet. Durch Einführung von Kohlensäure in die Kammern wird dann das Bleiweiß gebildet. Der Vorteil des deutschen Verfahrens gegenüber dem holländischen besteht darin, daß Mißfarben, die durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus dem Mist entstehen können, vermieden werden. Doch soll das deutsche Produkt eine etwas geringere Deckkraft besitzen als das holländische.

Auch auf elektrolytischem Wege wird neuerdings Bleiweiß hergestellt, aber diese Produkte sollen nicht die Deckkraft der vorhin beschriebenen erreichen.

Bleisilikate von verschiedener Zusammensetzung entstehen beim Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Kieselsäure. Sehr wichtig sind die Alkali-Blei-Doppelsilikate (Flintgläser), die wegen ihres großen Lichtbrechungsvermögens zur Herstellung optischer Gläser und künstlicher Edelsteine benutzt werden (siehe auch den Artikel „Glas").

Bleimetaborat, $Pb(BO_2)_2.H_2O$, bildet sich als weißer Niederschlag bei Zusatz von Boraxlösung zu Bleinitratlösung.

Bleichromat, $PbCrO_4$, entsteht als amorphes, orangegelbes Pulver beim Fällen von Bleisalzlösungen mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat. Kristallisiert und zwar monoklin erhält man es bei langsamer Fällung. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Salpetersäure und Alkalien. Unter dem Namen „Chromgelb" kommt es als wichtigste gelbe Farbe in den Handel.

Basisches Bleichromat, $2PbO.CrO_3$, das durch Einwirkung von Alkalien oder von Bleioxyd auf Bleichromat entsteht, kommt auch als „Chromrot" in den Handel.

Bleiformiat, $Pb(HCOO)_2$, erhält man durch Auflösen von Bleioxyd in Ameisensäure. Es bildet glänzende, rhombische Kristalle.

Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(CH_3COO)_2$ $.3H_2O$, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure hergestellt. Es kristallisiert in farblosen, monoklinen Kristallen. Schmelzpunkt 75°. Es schmeckt zuerst intensiv süß, dann unangenehm zusammenziehend metallisch. In größeren Mengen wirkt es giftig.

100 g Wasser lösen bei	25°	40°	100°
	50	100	200 g Salz.

100 g Alkohol lösen bei 25° 3,3 g Salz
100 g Glyzerin lösen bei 15° 20 g Salz

Aequivalentleitfähigkeiten Λ bei 25°

v	2	8	32	64	128	256	512	1024
Λ	10,4	22,45	37,63	46,98	57,40	68,23	79,09	89,29

Die Ionisation verläuft wie bei den anderen ternären Bleisalzen in zwei Stufen.

Basische Acetate entstehen durch Auflösen von Bleioxyd in Bleiacetatlösungen, z. B. $Pb(CH_3COO)OH$ und $Pb(CH_3COO)_2.2Pb(OH)_2$.

Unter dem Namen Bleiessig finden basische Bleiacetatlösungen in der Medizin Verwendung.

Doppelsalze sind infolge der großen Tendenz des Bleiacetats zur Komplexbildung in großer Zahl bekannt und werden aus den Komponenten unter verschiedenen Bedingungen erhalten, z. B. $Pb(CH_3COO)_2.CH_3COONa.3H_2O$; $Pb(CH_3COO)_2KJ$ u. a.

Bleioxalat, PbC_2O_4, entsteht als weißer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus Bleiacetatlösung und Oxalsäure.

Bleitartrat, $PbC_4H_4O_6$, wird als kristallinisches Pulver aus Bleisalzlösungen und Weinsäure erhalten. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weinsäure, Alkalien und Ammonsalzen.

Verbindungen des vierwertigen Bleies, Plumbiverbindungen.

Während Bleitetrafluorid nicht bekannt ist, erhält man das Trikaliummonohydrofluoroplumbat, $PbF_4.3KF.HF$, aus bleisaurem Kalium und starker Flußsäure. Die nadelförmigen Kristalle sind isomorph mit denen der analogen Stanniverbindung. Beim Erhitzen zersetzt es sich:

$$PbF_4.3KF.HF = PbF_2 + 3KF + HF + F_2.$$

Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, entsteht in Lösung bei Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure suspendiertes Bleichlorid. Auf Zusatz von Ammonchlorid bildet sich das Doppelsalz $(NH_4)_2PbCl_6$, welches beim Behandeln mit abgekühlter Schwefelsäure das Bleitetrachlorid als schwere gelbe Flüssigkeit abscheidet. Spez. Gewicht bei 0° = 3,18. Bei —15° erstarrt die Flüssigkeit zu einer gelben kristallinischen Masse.

Beständiger als das Plumbichlorid sind seine Doppelsalze K_2PbCl_6, Rb_2PbCl_6 u. a., die ebenso wie das $(NH_4)_2PbCl_6$ hergestellt werden.

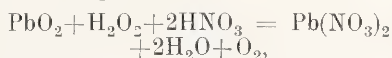
Bleisuperoxyd, Plumbioxyd, PbO_2, bildet sich bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Wasserstoffsuperoxyd auf alkalische Bleisalzlösungen, ferner durch Behandeln von Meninge mit verdünnter Salpetersäure oder Alkalien.

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Auf diese Weise wird es technisch hergestellt. Allgemein entsteht PbO_2 durch Hydrolyse der Plumbisalze.

Es ist ein braunes kristallines Pulver,

welches in Wasser äußerst schwer löslich ist und welches stark oxydierend wirkt. Wird roter Phosphor oder Schwefel mit PbO_2 zusammengerieben, so tritt Entzündung ein. Man verwendet deshalb Bleisuperoxyd bei der Fabrikation schwedischer Zündhölzer. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über PbO_2 entzündet sich das Gas. Mit schwefliger Säure bildet sich Bleisulfat. Aus Jodkaliumlösung macht PbO_2 Jod frei. Mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt sich in saurer Lösung Sauerstoff



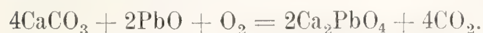
$$PbO_2+H_2O_2+2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O+O_2,$$

eine Reaktion, die zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Bleisuperoxyd und in der Mennige dienen kann.

Eine sehr wichtige Rolle spielt das Bleisuperoxyd im Bleiakkumulator.

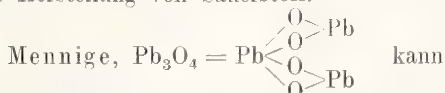
Bleisuperoxyd ist wie das Bleioxyd ein amphoteres Oxyd, bei dem jedoch die sauren Eigenschaften stärker hervortreten. Es existieren drei Arten von bleisauren Salzen, die sich von den Säuren: H_4PbO_4, Orthobleisäure; H_2PbO_3, Metableisäure und $H_2Pb(OH)_6$, Hexaoxyplumbisäure ableiten.

Die Orthobleisäure ist als solche nicht bekannt, dagegen bildet sich das Calciumorthoplumbat, $CaPbO_4$, beim Erhitzen von Calciumkarbonat oder Aetzkalk mit Bleioxyd bei Luftzutritt.



$$4CaCO_3 + 2PbO + O_2 = 2Ca_2PbO_4 + 4CO_2.$$

Auf der Bildung und Zersetzung dieses Salzes beruht das Kassnersche Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff.



Mennige, $Pb_3O_4 = Pb{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Pb \; {<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Pb$ kann man als das Bleisalz der Orthobleisäure auffassen. Es entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd an der Luft auf etwa 500° und ist ein intensiv rotes Pulver, das in Wasser sehr wenig löslich ist. Beim Erhitzen wird die Farbe zunächst intensiver rot, dann violett und schließlich schwarz. Beim Erkalten tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. Schmelzpunkt 830°. Von 400° an tritt merkliche Dissoziation in Bleioxyd und Sauerstoff ein, bei 550° erreicht der Dissoziationsdruck den Wert von 183 mm. Hg. Bei vielen Reaktionen verhält sich die Mennige wie ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Bleioxyd.

Das technische Produkt enthält meistens weniger PbO_2 (ca. 26%) als der Formel Pb_3O_4 (34,9%) entspricht. Vielfach wird Mennige auch mit Schwerspat und Farbstoffen verfälscht. Sie wird zur Darstellung von Anstrichfarbe (besonders für Eisen), zur Färbung von Glasflüssen und bei der Zündholzfabrikation benutzt.

Metableisäure, Bleisuperoxydhydrat, H_2PbO_3, entsteht bei der Elektrolyse schwach alkalischer Bleinatriumtartratlösung an der Anode als glänzend schwarzer Körper.

Bleimetaplumbat, Bleisesquioxyd,



$Pb_2O_3 = O{=}Pb{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Pb$, entsteht durch Umsetzung von Kaliumplumbat mit Bleiacetat, oder durch vorsichtiges Erhitzen von Bleisuperoxyd auf 350°. Es ist ein gelbliches Pulver, das sich bei vielen Reaktionen wie ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Bleioxyd verhält.

Das Oxyd $Pb_5O_7.3H_2O$ entsteht als orangefarbener Niederschlag, wenn eine Bleinitratlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge versetzt wird.

Das Kaliumsalz der Hexaoxyplumbisäure, $K_2Pb(OH)_6$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Bleisuperoxyd mit überschüssigem Aetzkali. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die Lösung im Vakuum konzentriert. Das Salz ist isomorph mit Kaliumstannat und Kaliumplatinat. In wässeriger Lösung ist das Salz weitgehend hydrolytisch gespalten.

Plumbisulfat, $Pb(SO_4)_2$, wird durch Elektrolyse von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,7—1,8 zwischen Bleiplatten erhalten. Man elektrolysiert unter Anwendung einer Tonzelle bei 30° mit einem Strom von 2—6 Ampère pro Quadratdezimeter. Plumbisulfat ist ein weißes Pulver, das sich nicht vollständig von anhaftender Schwefelsäure trennen läßt. Von Wasser wird es sofort unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt. Es ist eins der stärksten Oxydationsmittel.

Bleitetraacetat, Plumbiacetat, $Pb(CH_3COO)_4$, erhält man in nadelförmigen Kristallen beim Erwärmen von Mennige mit Eisessig. Von dem zugleich entstehenden Plumboacetat wird es durch Einleiten von Chlor getrennt:



$$2Pb(CH_3COO)_2+Cl_2=PbCl_2+Pb(CH_3COO)_4,$$

denn das Bleichlorid ist in Essigsäure schwer löslich. Von Wasser wird es zersetzt.

Auch Plumbisalze anderer organischer Säuren wurden auf ähnliche Weise hergestellt.

Metallorganische Verbindungen des vierwertigen Bleis entstehen aus Plumbosalzen unter Bedingungen, die eigentlich die Bildung metallorganischer Verbindungen des zweiwertigen Bleis erwarten lassen. Es tritt aber unter Abscheidung von Blei eine innere Oxydation und Reduktion ein: $2Pb^{II} = Pb^{IV}+Pb$, woraus zu ersehen ist, daß die Neigung des Bleis, in den vierwertigen Zustand überzugehen, groß ist, wenn nur die entstehende Plumbiverbindung nicht ionisiert.

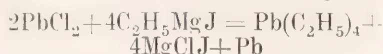
Bleitetramethyl, $Pb(CH_3)_4$, wird aus Bleichlorid und Zinkmethyl hergestellt.



$$2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + ZnCl_2 + Pb.$$

Es ist eine bei 110° siedende Flüssigkeit.

Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, entsteht in analoger Weise, oder nach der Grignardschen Reaktion aus Bleichlorid, Jodäthyl und Magnesium in ätherischer Lösung.



$$2PbCl_2 + 4C_2H_5MgJ = Pb(C_2H_5)_4 + 4MgClJ + Pb$$

Es ist ein farbloses, sehr zersetzliches Oel. Siedepunkt 152° bei 190 mm Druck.

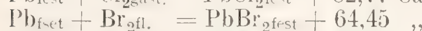
Mit Chlorwasserstoff bildet es in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln von Bleitriäthylchlorid, $Pb(C_2H_5)_3Cl$.

Bleitetraphenyl, $Pb(C_6H_5)_4$, kann ebenfalls nach der Grignardschen Reaktion hergestellt werden. Es bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 225°.

9. Thermochemie. Bildungswärmen:



$Pb_{fest} + Cl_{2\,gasf.} = PbCl_{2\,fest} + 82{,}77$ Cal.



$Pb_{fest} + Br_{2\,fl.} = PbBr_{2\,fest} + 64{,}45$ „



$Pb_{fest} + J_{2\,fest} = PbJ_{2\,fest} + 39{,}8$ „



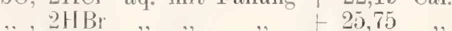
$Pb_{fest} + O_{gasf.} = PbO_{fest} + 50{,}3$ „

Die molekulare Bildungswärme des aus wässeriger Lösung gefällten Bleisulfids, wenn es sich aus den Elementen bildet, ist gleich 20,43 Cal.

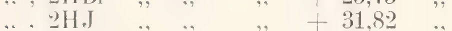
Neutralisationswärme des Bleioxyds:



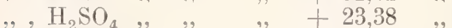
PbO, 2HCl aq. mit Fällung + 22,19 Cal.



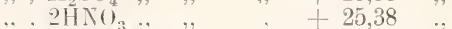
„ , 2HBr „ „ „ + 25,75 „



„ , 2HJ „ „ „ + 31,82 „



„ , H_2SO_4 „ „ „ + 23,38 „



„ , $2HNO_3$ „ „ „ + 25,38 „

10. Kolloides Blei. Wird ein Lichtbogen zwischen Eisendrähten erzeugt, von denen die Kathode elektrolytisch mit Blei überzogen wurde, so entsteht ein Bleihydrosol von brauner Farbe. Die spezifische Leitfähigkeit des Bleihydrosols ist $15{,}0 . 10^{-6}$. Das Blei im Hydrosol wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode mit einer Geschwindigkeit von $12{,}0 . 10^{-5}$ cm in der Sekunde bei einem Spannungsabfall von 1 Volt pro cm.

Auch ein Methyl- und Aethylalkosol wurde auf ähnliche Weise hergestellt.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. Bd.* III, *Abteilung II.* — *Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Bd.* IV, *Abtlg. 2.*

Julius Gewecke.

h) Thorium.

Th. Atomgewicht 232,4.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichte. 4. Darstellung und Verwendung. 5. Formarten. 6. Elektrochemie. 7. Analytische Chemie. 8. Spezielle Chemie. 9. Photochemie. 10. Kolloidchemie.

1. Atomgewicht. Auf Grund des Isomorphismus der Thorerde mit dem Zinnoxyd, SnO_2 und dem Rutil, TiO_2 und der Analogie der Kaliumthoriumfluoride mit den Fluozirkonaten schreibt man dem Thoriumoxyd die Formel ThO_2 zu und gibt dem Atomgewicht des Thoriums die Größenordnung 230, welche Zahl mit der Dampfdichte des Thoriumchloriddampfes, der Atomwärme des elementaren Thoriums und der Stellung des Thoriums im periodischen System der Elemente als Endglied der IV. Gruppe, im besten Einklange steht.

Die genauesten Bestimmungen des Atomgewichtes des Thoriums sind zurzeit diejenigen von Krüss und Nilson, die wasserfreies Thoriumsulfat $Th(SO_4)_2$ in Thoriumdioxyd überführten. Aus dem gefundenen Verhältnis: $ThO_2 : 2SO_3$ ergibt sich das Atomgewicht des Thoriums im Mittel zu $232{,}49 \pm 0{,}03$.

Die „Atomgewichtskommission" für 1913 nahm das Atomgewicht des Thoriums zu 232,4 an.

2. Vorkommen. Das Thorium kommt in geringen Mengen fast in allen Mineralien, die seltene Erden enthalten, vor. — Thoriummineralien, die Thorium als Hauptbestandteil enthalten, sind selten.

Orangit ist durch Wasseraufnahme und Verlust an Thorium verändertes Thoriumsolikat $ThSiO_4$ und stellt orangefarbene bis braune Kristalle dar mit einem Thoriumgehalt von etwa 70% ThO_2.

Thorit ist eine weniger reine Abart des Orangites, ist schwarz, kristallisiert quadratisch, isomorph mit Zirkon, Rutil, Kassiterit und enthält etwa 50% ThO_2. — Da sich ThO_2 und UO_2 isomorph gegenseitig in wechselnder Menge vertreten können, enthalten Orangit und Thorit oft wesentliche Mengen Uran; Thorit bisweilen bis etwa 10% UO_2. Man nennt solche uranreiche Thorite „Uranothorite". Diese Thoriumsilikate sind durch Salzsäure leicht aufschließbar. Sie enthalten stets geringe Mengen von Blei. Dies steht damit im Zusammenhang, daß — ebenso wie beim Uran — auch das Endglied der radioaktiven Zerfallsreihe des Thoriums ein mit dem Blei identisches Element sein dürfte.

Thorianit, ein erst vor kurzer Zeit in Ceylon entdecktes Mineral stellt kubische schwarze Kristalle dar und ist ein isomorphes Gemisch von UO_2 und ThO_2 und ist ein Analogon des thoriumarmen Uranpecherzes und kommt wie dieses primär in Pegmatitgängen, häufig aber sekundär in Flußbetten vor. Der Thoriumgehalt liegt

zwischen 70 und 80% ThO_2. Stets sind einige Prozente Blei darin vorhanden, was — ebenso wie der nicht unerhebliche Gehalt an Helium (9,5 ccm pro 1 g Mineral) — mit unseren Anschauungen über die Endprodukte der radioaktiven Zersetzung des Uran- bzw. Thoriumatoms in bestem Einklang steht.

Monazit ist im wesentlichen ein Orthophosphat der Ceriterden $CePO_4$, worin das Cer durch wechselnde Mengen von Neodym, Praseodym, Lanthan, Samarium vertreten ist. In kleineren Beträgen sind auch Yttererden im Monazit enthalten. Stets enthält Monazit Thorium und meistens auch Kieselsäure. Da es aber auch thoriumhaltige ganz kieselsäurefreie Monazite gibt, so ist die oft ausgesprochene Vermutung, der Thoriumgehalt der Monazite beruhe auf einer Verunreinigung an Thorit, vermutlich nicht zutreffend, und das Thorium ist wahrscheinlich auch im Monazit wenigstens zum Teil an Phosphorsäure gebunden. Es läßt sich auch durch Aufschließung mit Salzsäure nie alles Thorium aus Monazit in lösliche Form bringen, was der Fall sein müßte, wenn alles Thorium in Form von Thorit darin vorläge. Der Thoriumgehalt des Monazits schwankt zwischen 1 und 20proz. ThO_2. Der Monazit kommt primär als akzessorischer Bestandteil in Graniten und Dioriten vor, bildet honigfarbene Kristalle von hohem spezifischen Gewicht (4,9—5,3). Der Monazit ist weit verbreitet und findet sich in besonders großen Mengen an sekundärer Lagerstätte im Schwemmland von Flüssen und am Meere in solchen Gegenden, in denen das den Monazit führende Gestein ruhig hat zerfallen können und nicht durch prähistorische Gletscher abgeschliffen wurde. Solche Monazitsand-Lagerstätten sind besonders in Brasilien in den Provinzen Bahia und Minas Geraes und in den Vereinigten Staaten in Nord- und Süd-Karolina. Auch in Australien und im Ural finden sich ausgedehnte, aber weniger bedeutsame Monazitsandlager. Während früher die Darstellung des Thoriums im Großbetriebe fast ausschließlich aus Thorit (aus Norwegen) geschah, deckt heute die Gasglühlichtindustrie ihren gewaltigen Bedarf an Thoriumnitrat fast ausschließlich aus Monazitsand. Der Monazitsand ist nach dem Zerfall der monazitführenden Gesteine durch Wasser von seiner ursprünglichen Lagerstätte entfernt worden und dabei durch das fließende Wasser der Flüsse oder durch die Meeresbrandung einem natürlichen Schlemmprozeß unterworfen worden, als dessen Folge unter Wegschwemmung der leichteren Mineralbestandteile die schweren Monazitkörner mit anderen schweren Mineralien insbesondere Magneteisen, Titaneisen, Rutil, Brookit, Granat, Chromeisenstein, Hornblende u. a. m. zurückblieben. Der Gehalt an Monazit schwankt in diesen natürlichen Sanden zwischen Spuren und etwa 2%. Durch mechanische Konzentrationsprozesse aller Art und durch magnetische Anreicherungsverfahren wird der Sand auf einen Gehalt von etwa 70% Monazit gebracht und in diesem Zustand verschifft. Dieses Handelsprodukt soll nicht weniger als 4 bis 5% ThO_2 enthalten. Die Körner des Monazits erteilen dem Sande die goldgelbe Farbe. Die schwarzen Körner des Magnet- und Titaneisens heben sich von der gelben Hauptmasse auffallend ab. Den Hauptbestandteil des Monazitsandes bilden die Ceriterden (50 bis 60%) und die Phosphorsäure (20 bis 30%); daneben sind in kleineren Mengen Yttererden, Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd, Zirkonoxyd, Berylliumoxyd und Thorerde vorhanden.

3. Geschichte. 1817 glaubte Berzelius in einigen in der Nähe von Fahlun gefundenen Mineralien eine in ihrem Verhalten der Zirkonerde ähnliche neue Erde aufgefunden zu haben, die er nach dem skandinavischen Gotte Thor „Thorine" nannte. Als Berzelius 7 Jahre später feststellte, daß die vermeintliche neue Erde Yttriumphosphat war, übertrug er 1829 den Namen auf die wirklich neue Thorerde und nannte das Mineral ($ThSiO_4$) in dem er sie fand „Thorit".

Die etwas später aus Orangit, der dem Thorit in der Zusammensetzung sehr ähnlich und wahrscheinlich dessen Muttersubstanz ist, isolierte Erde wurde von Bergemann für eine besondere Erde gehalten und das ihr zugrunde liegende neue Element „Donarium" genannt, bis Bergemann später selbst erkannte, daß „Donarium" mit dem früher entdeckten „Thorium" identisch ist. Ein später (1862) von Bahr mit „Wasium" bezeichnetes neues Element aus schwedischem Orthit erwies sich als identisch mit dem Thorium.

4. Darstellung und Verwendung. 1. Darstellung. Für die technische Darstellung von Verbindungen des Thoriums kommt heute ausschließlich der Monazitsand in Betracht, und zwar ist Thoriumnitrat das technische Endprodukt seiner Verarbeitung.

Zur Aufschließung des Sandes sind verschiedene Methoden in Gebrauch:

a) Man erhitzt den Sand mehrere Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch die Phosphate der seltenen Erden und des Thoriums in lösliche Sulfate übergeführt werden, während Kieselsäure, Magneteisen, Titaneisen, Zirkon usw. in unlöslichem Zustande verbleiben. Man extrahiert die saure Masse mit kaltem Wasser und fällt aus den erhaltenen Lösungen mit Alkalihydroxyden oder Ammoniak (in der Technik mit Soda oder Magnesit) fraktioniert die

Phosphate des Thoriums und der seltenen Erden aus, wobei das Thoriumphosphat mit den ersten Fällungsfraktionen niederfällt, löst den Niederschlag wieder in Säuren und fällt entweder mit Oxalsäure oder mit Thiosulfat oder mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung das Thorium aus.

Diese Fällungen müssen öfters wiederholt werden.

b) Man schließt den Monazitsand durch Schmelzen mit Soda auf; beim Auslaugen mit Wasser gehen alle Phosphate und Silikate in Lösung, während die Metalle als Karbonate bzw. Oxyde zurückbleiben. Der Rückstand wird noch feucht in Säure gelöst und diese Lösung wie beim Schwefelsäureaufschluß weiter verarbeitet. Der Sodaaufschluß ist in größeren Mengen beschwerlich auszuführen, gestattet aber eine glatte und vollständige Abtrennung der bei der weiteren Reinigung stets zu Störungen Anlaß gebenden Phosphorsäure.

c) Nach einem anderen Verfahren wird der Monazitsand im elektrischen Ofen mit kohlehaltigem Material verschmolzen, wobei in Wasser und Salzsäure zersetzliche Karbide und Phosphide gebildet werden. Beim Extrahieren der aufgeschlossenen Massen und Salzsäure erhält man das Thorium in salzsaurer, von Phosphorsäure freier Lösung. Eine Erschwerung dieses Verfahrens verursacht die Bildung von Karborund (Siliciumkarbid), das infolge seiner Härte die dem Aufschluß notwendig folgende Pulverisierung der Masse erschwert und verteuert.

Deshalb setzt man diesem Aufschlußgemisch zweckmäßig noch so viel Kalk und Flußspat hinzu, daß aller Kohlenstoff zu Calciumkarbid gebunden wird. Die Verschmelzung erfolgt im elektrischen Ofen, wobei als Nebenprodukt der abdestillierende Phosphor gewonnen werden kann; die erkaltete Schmelze zerfällt beim Eintragen in Wasser unter Azetylenentwickelung zu Pulver; dieses wird mit Salzsäure ausgezogen und aus den Auszügen das Thorium mit Natriumthiosulfat oder nach einer anderen der erwähnten Methoden gefällt.

d) Ohne äußere Wärmezufuhr — nur durch „Anzünden" — läßt sich Monazitsand im Gemisch mit Magnesium, Calcium oder Calciumhydrid aufschließen unter gleichzeitiger Entfernung der störenden Phosphorsäure. Bei dieser autogenen Reduktion entstehen Phosphide, die sich mit Salzsäure unter Entweichen von Phosphorwasserstoff zu löslichen Chloriden umsetzen.

Aus den sauren Lösungen der nach einer der erwähnten Methoden erhaltenen Aufschlüsse kann das Thorium entweder vermöge der Schwerlöslichkeit seines Oxalates in Säuren mit Oxalsäure als Thoriumoxalat oder mit Natriumthiosulfat als Thoriumthiosulfat abgeschieden werden. Diese Produkte sind jedoch noch nicht frei von anderen Metallen und das Thorium bedarf insbesondere einer Trennung von Cerium. — Diese letzte Reinigung geschieht durch eine öfters zu wiederholende Ueberführung in Hydroxyde, eventuell unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, Lösung in Säure und öftere Wiederfällung als Oxalat. Eine besonders rasch zu einer Abtrennung des Thoriums führende Methode beruht auf der Fällung des Thoriums aus den Monazitsandaufschlüssen vermittels Sebacinsäure als Thoriumsebacinat. Die letzte Reinigung erfolgt durch Kristallisation des Thoriumsulfat-Oktohydrats aus Wasser. Aus diesem wird über das Hydroxyd das Thoriumnitrat hergestellt.

2. Verwendung. Die ausgedehnteste Verwendung findet das Thorium in Form von Thoriumnitrat zur Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen. Die Glühkörper bestehen aus einem Aschenskelett, das 99% Thoriumdioxyd und 1% Ceriumdioxyd enthält. Zu seiner Herstellung werden schlauchähnliche Gebilde (Strümpfe) aus pflanzlicher Faser (Baumwolle und Ramie [d. i. Chinagras oder chinesischer Hanf]), die vor ihrer Herstellung auf Strickmaschinen einem sehr sorgfältigen Reinigungsprozeß unterworfen werden, mit einer Lösung der in obigem Verhältnis gemischten Nitrate des Thoriums und Ceriums getränkt und dann die Faser verbrannt, wobei die Nitrate gleichzeitig in die Oxyde übergehen.

Thoriumsulfat ist zusammen mit seltenen Erdsulfaten als Katalysator für die SO_3-Synthese vorgeschlagen worden.

Beschränkte Anwendung findet das metallische Thorium für sich oder im Gemenge mit anderen Metallen als Reduktionsmittel bei metallurgischen Prozessen und als Fadenmaterial in elektrischen Glühlampen.

Thoriumoxyd findet beschränkte Anwendung als elektrischer Heizkörper in den Nernstlampen.

5. Formarten. Die schwere Reduzierbarkeit des Thoriumdioxydes, der hohe Schmelzpunkt des Metalls mit dessen Neigung sich mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und anderen Metallen zu verbinden, erschweren die Darstellung des metallischen Thoriums, das aus diesem Grunde völlig rein wohl noch nie erhalten wurde. Die besten Resultate erhält man durch Einwirkung von Natrium auf wasserfreies Thoriumchlorid bei völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Im günstigsten Falle erhält man Thoriummetall mit noch ca. 3% Oxyd. — Das so erhaltene Metall stellt ein dunkelgraues glänzendes Pulver dar, das aus mikroskopischen sechsseitigen Lamellen

besteht. Das spezifische Gewicht des Metalls ist 11,1.

Metallisches Thorium verbrennt sehr leicht unter heftiger Feuererscheinung. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1450°. — Bei höherer Temperatur verbindet sich Thorium direkt mit Wasserstoff und Stickstoff zu Hydrid, bzw. Nitrid.

6. Elektrochemie. Das Thorium besetzt mit dem hohen Atomgewicht von 232,4 die letzte Stelle in der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente und ist infolgedessen das elektropositivste Element dieser Gruppe und der basische Charakter stuft sich in dieser Gruppe im Sinne der Reihe Ti, Zr, Ce^{IV}, Th ab. Das Thorium tritt nur vierwertig auf und sein Oxyd hat keinen sauren Charakter mehr wie die Oxyde des Titans und Zirkons, die als Säureanhydride auftreten können. Im Zusammenhange damit steht, daß die Hydrolyse der Thoriumsalze innerhalb der vierten Gruppe am geringsten ist und die Thoriumsalze eine verhältnismäßig geringe Neigung zur Bildung solcher Komplexe besitzen, wie sie für die übrigen Vertreter der vierten Gruppe des Systems charakteristisch sind, während Komplexe vom Typus der Doppelnitrate $Me^I_2Th(NO_3)_6$ beim Thorium häufig und beständig sind und das Thorium mit den Cerit- und Yttererden verbinden. Dieser Umstand, ferner sein charakteristisches schwer lösliches Oxalat, Phosphat, Fluorid und sein Vorkommen im Mineralreiche sind die Ursache, weshalb man das Thorium in praktischer Hinsicht zu den seltenen Erden rechnet. Doch unterscheidet sich das Thorium von den seltenen Erden durch seine viel ausgesprochenere negative Natur und größere Neigung zur Hydrolyse und zur Bildung von komplexen Verbindungen.

Die Vierwertigkeit des Thoriums wurde außer durch die Dampfdichte des Thoriumchloriddampfes zwischen 1050 und 1100°, auch durch Molekulargewichtsbestimmungen von Thoriumacetylaceton nach der ebullioskopischen Methode bestätigt.

7. Analytische Chemie. Im Gange der qualitativen Analyse findet sich das Thorium in der Schwefelammoniumgruppe und innerhalb dieser zusammen mit den seltenen Erden beim Eisen. Vom letzteren wird es — zusammen mit dem Cerit- und Yttererden — vermöge der Schwerlöslichkeit seines Oxalates in verdünnten Säuren durch Fällung mit Oxalsäure in saurer Lösung geschieden. Das Thoriumoxalat, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ist in verdünnten Säuren viel schwerer löslich als die Oxalate der dreiwertigen Erden. Das Thorium wird daher durch Oxalsäure aus saurer Lösung quantitativ ausgefällt.

Das Thoriumoxalat ist in konzentrierten Ammonoxalatlösungen löslich zum Ammoniumsalz von komplexen Thoriumoxalsäuren und dadurch trennbar von den in Ammonoxalat nicht löslichen Oxalaten der dreiwertigen Erden; ein Teil der Oxalate der Yttererden geht jedoch ebenfalls in Lösung. Beim Ansäuern der Lösungen des Thoriumoxalates in Ammonoxalat fällt Thoriumoxalat wieder aus.

Natriumthiosulfat fällt aus neutralen Thoriumsalzlösungen das Thorium vollständig als basisches Thiosulfat aus. Diese Reaktion ist bei Abwesenheit von Zirkonium und Skandium für Thorium charakteristisch.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird aus neutralen oder schwach sauren Thoriumsalzlösungen gelatinöses Thoriumsuperoxyd gefällt, während die Salze der dreiwertigen Erden durch Wasserstoffsuperoxyd nicht gefällt werden. Das Thoriumsuperoxyd reißt jedoch stets Erden, insbesondere Cerium mit.

Ein ausgezeichnetes Trennungsmittel des Thoriums von den dreiwertigen Erden ist die Fällung des Thoriumjodats vermittels eines starken Ueberschusses von Kaliumjodat in stark salpetersaurer Lösung. Vom ebenfalls durch Jodsäure fällbaren Zirkonium trennt man das Thorium vermöge der Löslichkeit des Zirkoniumjodates in Oxalsäure, worin Thoriumjodat unlöslich ist. — Cerisalze, die von Jodsäure ebenfalls gefällt werden, sind gegebenenfalls vorher durch schweflige Säure zu Cerosalzen zu reduzieren.

Die empfindlichste Fällungsreaktion auf Thorium beruht in der Fällung des Thoriums als Subphosphat, $ThP_2O_6 \cdot 11H_2O$ durch Natriumsubphophat in stark salzsaurer Lösung. Der Niederschlag ist in Salzsäure praktisch unlöslich, während die dreiwertigen Erden mit Subphosphat aus salzsaurer Lösung nicht ausfallen. Titansäure, Cerisalze und Zirkoniumsalze geben dieselbe Reaktion. Das Mitfällen von Titansäure wird verhindert durch Oxydation zu Pertitansäure durch Wasserstoffsuperoxyd und der Cerisalze durch Kochen der stark salzsauren Lösung, wobei die Cerisalze in Cerosalze übergehen. Bei Gegenwart von Zirkonium führt man den Subphosphatniederschlag durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Phosphat über und fällt aus der fast neutralisierten schwefelsauren Lösung das Thorium mit Oxalsäure, wobei Zirkonium in Lösung bleibt.

Ein recht charakteristisches Reagens auf Thoriumsalze sind auch lösliche Azide (Kaliumazid, Natriumazid), die aus neutralen Thoriumlösungen in der Siedehitze alles Thorium als basisches Azid fällen, während die dreiwertigen Erden unter den gleichen Umständen nicht gefällt werden.

Thoriumsalze sind farblos und geben im sichtbaren Teile des Spektrums kein Absorptionsspektrum. Sehr linienreich und charakteristisch ist das Funken- und Lichtbogenspektrum des Thoriums.

Zur quantitativen Abscheidung des Thoriums dient das oben beschriebene Verhalten des Thoriumoxalates, des Thiosulfats, des Jodates und insbesondere des Subphosphates des Thoriums.

Die letzte quantitative Abscheidung des Thoriums erfolgt stets als Oxalat. Durch Glühen des Thoriumoxalates wird das Thoriumdioxyd, ThO_2 erhalten, das die Wägungsform des Thoriums ist.

8. Spezielle Chemie. Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4.4H_2O$, wird aus Thoriumsalzlösungen durch Kali- und Natronlauge, durch Ammoniak und Schwefelalkalien als weißer gelatinöser, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag ausgefällt. Auch Alkalikarbonate fällen Thoriumhydroxyd und lösen es im Ueberschusse zugesetzt wieder auf. In Mineralsäuren ist Thoriumhydroxyd leicht löslich. Thorium hydroxyd vermag selbst mit starken Basen keine salzartigen Verbindungen zu bilden.

Thoriumoxyd, ThO_2, entsteht durch Erhitzen von Thoriumhydroxyd und von Thoriumsalzen mit flüchtigem Säurerest als rein weißes Pulver. Stark geglühtes Thoriumoxyd ist in Säuren fast unlöslich und kann nur durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Alkalibisulfaten oder -pyrosulfaten aufgeschlossen werden.

Thoriumhydrid, ThH_4. Bei Rotglut vereinigt sich Thoriummetall unter Aufleuchten mit Wasserstoff. Thoriumhydrid entsteht in Form einer schwarzgrauen Masse beim Erhitzen eines Gemisches von Thoriumdioxyd und Magnesium in Wasserstoff.

Thoriumfluorid, $ThF_4.4H_2O$, entsteht als anfänglich gelatinöser, rasch körnig werdender Niederschlag bei der Fällung von Thoriumsalzlösungen Flußsäure. Der Körper entsteht direkt aus Thoriumhydroxyd und Flußsäure und ist in Wasser und Flußsäure vollständig unlöslich; auch in verdünnten Mineralsäuren ist Thoriumfluorid schwer löslich; es teilt diese Eigenschaft mit Skandiumfluorid und unterscheidet sich dadurch von den Fluoriden der Cerit- und Yttererden, deren Fluoride in Mineralsäuren wesentlich löslicher sind.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$. Thoriumchlorid wird am besten erhalten durch Erhitzen des Dioxydes in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome auf helle Rotglut. Von etwa 800° an sublimiert Thoriumchlorid und setzt sich an den kälteren Stellen der Röhre in Form farbloser Nadeln ab. Thoriumchlorid schmilzt bei 820°, es sublimiert aber schon merklich etwa 70° niedriger. Thoriumchlorid löst sich in Wasser und in Alkohol unter starker Wärmeentwickelung. Aus der wässerigen Lösung können beim Eindampfen Hydrate des normalen Chlorides mit 7, 8 und 9 Molekülen Wasser erhalten werden. Aus den Lösungen des Thoriumhydroxydes in Salzsäure erhält man beim Eindampfen gut kristallisierende basische Chloride der Formeln $ThOCl_2.6H_2O$ und $Th(OH)Cl_3.7H_2O$.

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$. Das wasserfreie Thoriumsulfat entsteht durch Abrauchen von Thoriumdioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Entwässern der Thoriumsulfathydrate mit 8 und 9 Molekülen Wasser bei etwa 400°. — Das wasserfreie Thoriumsulfat kann man in Wasser von 0° bis zu 25% in Lösung bringen. Doch befindet sich eine solche Lösung zwischen 0° und 100° nicht im Gleichgewicht mit dem festen Sulfat, sondern beim Impfen mit einem Kristall eines Sulfathydrates scheidet sich sofort das bei der betreffenden Temperatur beständige Sulfathydrat aus, und zwar von etwas oberhalb 0° bis etwa 43 bis 47° das Sulfathydrat mit 9 Mol. Wasser, $Th(SO_4)_2.9H_2O$, und oberhalb dieser Temperatur das Sulfathydrat mit 4 Mol. Wasser, $Th(SO_4)_2.4H_2O$. Charakteristisch für die Thoriumsulfathydrate ist die außerordentliche Langsamkeit, mit der sich diese Gleichgewichte einstellen, so daß bisweilen eine unbeständige Sulfatphase neben Kristallen der bei der betreffenden Temperatur stabilen Phase bestehen können.

Man kennt $Th(SO_4)_2.2H_2O$; $Th(SO_4)_2.4H_2O$; $Th(SO_4)_2.6H_2O$; $Th(SO_4)_2.8H_2O$, und $Th(SO_4)_2.9H_2O$. Auch saures Thoriumsulfat $ThH_2(SO_4)_3$ und basische Sulfate und eine Anzahl komplexer Thoriumsulfate sind bekannt.

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4.12H_2O$, bildet große hygroskopische Tafeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Thoriumnitrat ist die im Handel häufigste und wichtigste Verbindung des Thoriums. Das Handelsprodukt hat keine definierte Zusammensetzung, sondern enthält 48 bis 49 Prozent ThO_2, was einer Zusammensetzung von etwa $Th(NO_3)_4.4H_2O$ entspricht. Das Thoriumnitrat des Handels enthält meistens etwas Sulfat als zufällige oder absichtliche Beimengung. Beim Glühen des Handelsnitrates bleibt die Thorerde als äußerst voluminöses schneeflockenartiges weiches Pulver zurück.

An das Handelsprodukt werden in bezug auf Reinheit insbesondere auf völlige Abwesenheit von Cer, Didym, Eisen und Schwermetallen, Chlor, Kieselsäure und Phosphorsäure große Anforderungen gestellt. In der Gasglühlichtindustrie legt man großen Wert auf die sogenannte „Glühstrumpf-

probe"; indem ein aus reinem Thoriumnitrat dargestellter Glühkörper in einem sehr charakteristischen rötlichen Licht von sehr geringer Lichtstärke strahlen muß. Besitzt der Glühkörper Leuchtkraft und weißes Licht, so war das Thornitrat verunreinigt, in erster Linie durch Cer.

Auf die Bedeutung des Oxalates, Thiosulfates, Azides, Jodates und Subphosphates des Thoriums ist unter 7 (analytische Chemie) schon hingewiesen worden.

Thoriumphosphate fallen aus Thoriumlösungen durch Zusatz von Phosphorsäure und löslichen Phosphaten in Form gelatinöser Niederschläge aus, die in konzentrierten Säuren und in Alkalikarbonaten löslich sind. Aus der Lösung der Phosphate in Säuren fallen beim Verdünnen und Erwärmen die Niederschläge wieder aus; von diesem Umstande macht man bei der technischen Abscheidung des Thoriums aus den schwefelsauren Aufschlüssen des Monazitsandes Gebrauch.

Man kennt neutrales Thoriumorthophosphat $Th_3(PO_4)_4.4H_2O$ und ein saures Orthophosphat $ThH_2(PO_4)_2.H_2O$, doch haben die mit Phosphorsäure oder Orthophosphaten aus Thoriumsalzlösungen ausfallenden Niederschläge eine sehr wechselnde Zusammensetzung und enthalten bei Anwendung von Alkaliphosphaten als Fällungsmittel oft Alkalimetalle.

Thoriumpyrophosphat, $ThP_2O_7.2H_2O$, fällt aus Thoriumchloridlösungen bei Zusatz von Pyrophosphorsäure oder Natriumpyrophosphat aus.

Thoriummetaphosphat, $Th(PO_3)_4$, wurde aus einer Schmelze von Thoriumchlorid in Metaphosphorsäure in rhombischen wasserunlöslichen Kristallen erhalten.

Auch eine große Anzahl komplexer Thoriumphosphate ist bekannt.

Thoriumkarbonate. Neutrales Thoriumkarbonat ist nicht bekannt. Alkalikarbonate fällen aus Thoriumsalzlösungen basische Karbonate in Form voluminöser Niederschläge. Diese lösen sich im Ueberschuß der Alkalikarbonate zu komplexen Karbonaten auf. — Durch Fällen mit Alkohol kann man aus diesen Lösungen die komplexen Karbonate ausfällen; z. B. $Na_6Th(CO_3)_5.12H_2O$ und $K_6Th(CO_3)_5.10H_2O$ und $(NH_4)_2Th(CO_3)_3.6H_2O$. — In diesem Zusammengange sei bemerkt, daß die analogen Natrium- und Ammoniumdoppelkarbonate der Ceriterden fast unlöslich sind; darauf beruht eine Trennung des Thoriums von den Ceriterden.

Thoriumacetylacetonat, $Th[CH(CO.CH_3)_2]_4$, bildet sich leicht aus Thoriumhydroxyd und Acetylaceton oder durch Umsetzung des Acetylacetonnatriums mit einem Thoriumsalz. Das Thoriumsalz des Acetylacetons ist wichtig, weil es nicht isomorph ist mit den Acetylacetonaten der Erdmetalle, insbesondere nicht mit dem Acetylacetonat des Cers. Das Thoriumacetylacetonat ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform und einer Anzahl anderer organischer Lösungsmittel. Durch Umkristallisation des Acetylacetonats aus Chloroform kann man Thorium völlig frei von Cerium erhalten. Thoriumacetylacetonat schmilzt bei 171° und läßt sich im Vakuum, allerdings nicht ganz unzersetzt destillieren.

9. Photochemie. a) Spektrum: Das charakteristische Funken- und Bogenspektrum des Thoriums wurde schon oben (unter 7 „Analytische Chemie") erwähnt.

b) Lichtemission des Thoriumoxydes. Ein mit reinem Thoriumnitrat imprägnierter Glühkörper gibt beim Glühen nur ein sehr schwaches rötlich violettes Licht, während ein mit reinem Ceriumnitrat imprägnierter Glühkörper ein nur wenig stärkeres rotgelbes Licht ausstrahlt. Ein Glühkörper, der zu 99% aus Thoriumdioxyd und zu 1% aus Cerdioxyd besteht, erstrahlt aber mit der etwa 50-fachen Lichtstärke. Darauf beruht das Gasglühlicht (Auerstrumpf), bei welchem in einer innigen Mischung von 99% ThO_2 und 1% CeO_2 in feinster Verteilung, vom Ceroxyd die durchsichtige Grundmasse des Thoroxydes derart gefärbt wird, daß im sichtbaren Teil des Spektrums eine breite Absorptionsbande entsteht. Da die geringen Mengen (1%) des Cerdioxydes in die außerordentlich schlecht wärmeleitende Grundmasse aus Thoroxyd eingebettet ist, wird das Ceroxyd unter Vermeidung einer Wärmeabstrahlung bis zur Emission kürzerer Wellenlängen erhitzt.

c) Elektronenstrahlung. Das Thorium ist ein radioaktives Element und als solches in einem langsamen aber stetigen Zerfall begriffen, der sich unter Aussendung von α-Strahlen (doppelt + geladene Heliumatome) vollzieht und als dessen Folge eine ganze Reihe anderer radioaktiver Substanzen aus dem Thorium entstehen (vgl. den Artikel „Radioaktive Umwandlungen").

Da diese Umwandlungsprodukte zum Teil im ursprünglichen Thoriumpräparat verbleiben und sich darin bis zu einem Gleichgewichte anreichern, ist das Thorium für gewöhnlich mit seinen Zerfallsprodukten verunreinigt. Daher sendet ein von seinen Zerfallsprodukten nicht unmittelbar vorher befreites Thoriumpräparat außer seiner eigenen α-Strahlung eine ganze Reihe anderer α-, β- und γ-Strahlungen aus.

Ein besonders wichtiges und langlebiges Zerfallsprodukt ist die direkte Tochtersubstanz des Thoriums, das Mesothorium I. Das Mesothorium I ist ein Erdkalimetall und identisch mit dem Radium, von diesem

untrennbar und findet sich daher mit dem Radium zusammen in den Rückständen von der Schwefelsäurebehandlung des Monazitsandes. Es wird daraus technisch gewonnen und findet wegen seiner sehr durchdringenden γ-Strahlung Verwendung in der Strahlungstherapie.

Mit dem Thorium chemisch identisch (d. h. mit den derzeitigen Hilfsmitteln von Thorium und unter sich untrennbar) nur durch geringe Unterschiede im Atomgewicht und durch ihre radioaktiven Eigenschaften vom Thorium und unter sich verschieden sind die Elemente: Uran X_1; Ionium; Radiothorium und Radioaktinium.

Die folgende Tabelle gibt über diese Elemente Auskunft:

Radioaktive Zerfallsreihe	Substanz	Atomgewicht	Umwandlungs-Konstante in sec^{-1}	Mittlere Lebensdauer	Halbierungs-Konstante	Strahlung	Reichweite der α-Strahl. in Luft in cm bei		Absorption der β-Strahlen		Absorption der γ-Strahlen	
							0°	15°	μ cm^{-1} Al	D cm Al	μ cm^{-1} Pb	D cm Pb
Thorium	Thorium	232	$7 . 10^{-19}$	$4.9 . 10^{10}$ Jahre	$1.3 . 10^{10}$ Jahre	α	2.58	2.72	—	—	—	—
Uran	Uran X_1	230	$3.3 . 10^{-7}$	35.5 Jahre	24.6 Jahre	$\beta\gamma$	—	—	510	0.001	0.72	0.96
Uran	Ionium	230	$1 . 10^{-13}$	$3.5 . 10^{5}$ Tage	$2 . 10^{5}$ Tage	α	2.85	3.00	—	—	—	—
Thorium	Radiothorium	228	$1.09 . 10^{-8}$	1063 Tage	737 Tage	α	3.67	3.87	—	—	—	—
Actinium	Radioactinium	226	$4.1 . 10^{-7}$	28.1 Tage	19.5 Tage	$\alpha\beta$	4.36	604.	170	0.004	—	—

10. Kolloidchemie. Kolloidales Thorium wird durch abwechselnde Behandlung des mechanisch möglichst fein verteilten Thoriums mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten und dazwischen eingeschaltete Waschungen mit Wasser gewonnen (Anätzverfahren).

Kolloidales Thoriumoxyd entsteht durch Anätzen des durch Glühen des Oxalates in feinster Form erhaltbaren Thoriumdioxydes mit Salz oder Salpetersäure. Man hielt diese kolloidale Form des Thoriumdioxyds lange für eine eigene Verbindung (Thoriummetaoxyd). Das Kolloid enthält stets noch etwas Säure und im Falle es mit Salzsäure hergestellt wurde, diese nicht fällbar durch Silberlösung, obwohl das Chlorion abdissoziiert ist. Dies beruht auf einer Schutzwirkung des Thoriumoxydkolloids, infolge der das Chlorsilbersol am Ausflocken gehindert wird.

Durch Dialyse von Thoriumnitrat kann man Thoriumoxydsol wasserklar erhalten aber keineswegs frei von Thoriumnitrat.

Im elektrischen Potentialgefälle wandert das Thoriumoxyd zur Kathode, ist also positiv geladen, und gibt demzufolge mit negativ geladenen hydrosolen Niederschläge von Gelen, die beide Kolloide enthalten.

Auch elektrolytfreie Hydrosole des Thoriumoxydes wurden dargestellt durch andauerndes Waschen des mit Ammoniak aus Thoriumnitrat ausgefällten Thoriumhydroxydgels. Diese Thoriumoxydsole sind sehr empfindlich gegen Elektrolyte und flocken schon durch die Wirkung der Luftkohlensäure aus.

Literatur. ***Gmelin-Kraut****, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. VI. Heidelberg 1911.* — ***Abegg****, Handbuch der anorganischen Chemie, III, 2. Leipzig 1909.* — ***C. R. Böhm****, Die Darstellung der seltenen Erden. Leipzig 1905.* — ***Derselbe****, Die Dissertationen über seltene Erden (Bibliographie), Charlottenburg 1912.* — ***Schilling****, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche. München und Berlin 1904.* — ***J. Koppel****, Die Chemie des Thoriums. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. VI.* — ***R. J. Meyer****, Bibliographie der seltenen Erden. Hamburg und Leipzig 1905.* — ***C. R. Böhm****, Das Vorkommen der seltenen Erden, Chem. Ind.,* **29***, 1906, Nr. 13 bis 14.* — ***Brögger****, Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite, Zeitschr. f. Kristallographie und Mineralogie,* **16***. Bd., 1890.* — ***B. Szilard****, Tables des principaux minerais d'uranium et de thorium, Le Radium, VI, 1909, 233.* — ***C. R. Böhm****, Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. Leipzig 1905.* — ***R. J. Meyer und O. Hauser****, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Stuttgart 1912.*

Erich Ebler.

Kohlenwasserstoffe.

Systematische Registrierung sämtlicher Verbindungen des Kohlenstoffs als Derivate seiner Verbindungen mit Wasserstoff. Durchgreifender Unterschied von den Wasserstoffverbindungen anderer Elemente. Einteilung der Kohlenwasserstoffe in Klassen nach ihrem relativen Wasserstoffgehalt. Doppelbindung und Ringschluß als typische Formelsymbole zur Unterscheidung von Kohlenwasserstoffen, die bei gleichem relativen Wasserstoffgehalt verschiedenen Charakter besitzen. Kurze Aufzählung der für Paraffine, Cykloparaffine, Olefine usw. charakteristischen Reaktionen. Der „aromatische Charakter" des Benzols und seiner Derivate.

Es ist der Uebersicht wegen üblich, bei Abhandlung eines jeden Elementes zuerst seine Verbindungen mit Sauerstoff und mit Wasserstoff — wenn solche vorhanden — zu besprechen und bei der Systematik der anderen Verbindungen die verschiedenen „Oxydationstufen" als Typen zugrunde zu legen, um jene daraus durch Substitution abzuleiten. Um das riesige Material der organischen Verbindungen oder Kohlenstoffderivate in ein übersichtliches System zu ordnen, legt man aus mancherlei hier nicht zu erörternden Gründen seit Kekulé — Mitte vorigen Jahrhunderts — nicht die beiden Oxydationstufen CO und CO_2 zugrunde, sondern die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Beide Elemente bilden, in verschiedenen Gewichtverhältnissen vereinigt, die überaus große Zahl der Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zur relativ geringen Zahl und sehr ausgesprochenen Diskontinuität in der Zusammensetzung anderer Verbindungen zweier Elemente, bei denen die Zusammensetzung meist nur wenigen sehr einfach multiplen Proportionen des Gewichts entspricht[1]), im weiteren Gegensatz zu den parallel damit gehenden deutlichen Unterschieden jener im physikalisch-chemischen Verhalten, zeigen die Kohlenwasserstoffe fast unendlich viele Gewichtproportionen[2]) zwischen C und H (deren Quotienten sich sehr nahe liegen) und mit diesen sich relativ wenig und gleichsam kontinuierlich ändernde Eigenschaften in bezug auf spezifisches Gewicht, Siedepunkt usw., während das chemische Verhalten bei ganzen („homologen") Reihen überhaupt gleichartig ist und sich mit der Zusammensetzung innerhalb der Reihe nicht ändert. Genau das gleiche Verhalten zeigen die einzelnen Klassen von Derivaten, so daß z. B. alle hochmolekularen organischen Verbindungen fest, die niederen Flüssigkeiten, die niedersten oft Gase sind. Dem Unterschied zwischen jenen einzelnen homologen Reihen entspricht ein durch eine allgemeine Formel ausdrückbarer Unterschied in der Zusammensetzung. Es entsprechen z. B. alle wasserstoffreichsten, Paraffine genannten, Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}, die nächst ärmeren an Wasserstoff entsprechen C_nH_{2n}, weiter C_nH_{2n-2} usw. Niemals kommt vor eine Verbindung der Formel C_nH_{2n-x}, wobei x eine ungerade Zahl wäre (Gesetz der paaren Atomzahl; Vierwertigkeit des Kohlenstoffs; vgl. den Artikel „Organische Chemie"[1]). Bei den Paraffinen drückt die mit 1 g Wasserstoff verbundene C-Menge, das „jeweilige Aequivalentgewicht" in bezug auf Wasserstoff[2]), eine Zahl aus, die für Methan CH_4 3,0 beträgt, für Aethan C_2H_6 4,0, für Propan 4,5, für Butan 4,8, für Pentan 5,0, und die dann mit Zunahme um ein C-Atom um einen immer kleiner werdenden Betrag steigt, und sich der Zahl 6 asymptotisch nähert, d. h. ohne sie bei noch so hoher C-Atomzahl zu erreichen. Die nächste Reihe, die der Formel C_nH_{2n} entspricht, hat durchgängig für C die Aequivalentzahl 6; alle diese Kohlenwasserstoffe sind also isomer im weiteren Sinne. Bei den weiteren Reihen C_nH_{2n-2}; C_nH_{2n-4}; C_nH_{2n-6} usw. beginnt jene Zahl bei den niedersten möglichen Gliedern mit 12, 18, 24 usw., um zunächst schnell, allmählich immer langsamer ebenfalls sich der Zahl 6 zu nähern. Die Gehalte an C und H liegen daher bei den hohen Gliedern ungeheuer nahe aneinander, so daß sie durch die Analyse überhaupt nicht zu unterscheiden sind. Für die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Verbindungstyp von Kohlenwasserstoffen ist daher nicht, wie in der anorganischen Chemie, die analytisch ermittelte Zusammensetzung maßgebend, sondern das Studium

---

[1]) Eine Ausnahme machen hier hauptsächlich nur die Verbindungen des Siliziums. In den in der Natur vorkommenden Silikaten sind die chemischen Proportionen von ähnlicher Kompliziertheit wie bei den organischen Verbindungen.

[2]) Diese Tatsache ließ in der ersten Entwickelungsperiode organisch-chemischer Forschung Berzelius daran zweifeln, ob das Gesetz der multiplen Proportionen hier Geltung habe.

[1]) Ueber die Annahme einer Drei- und Zweiwertigkeit des Kohlenstoffatoms in besonderen Ausnahmefällen vgl. die Artikel über „Polyphenylverbindungen" (sowie auch Schlenk Ber. 1913 2840) und über „Kohlenstoff".

[2]) Mehrere Wasserstoffverbindungen finden sich sonst nur noch bei Sauerstoff (H_2O; H_2O_2), Schwefel (H_2S; H_2S_2 bis H_2S_5) Stickstoff (NH_3; N_2H_4; N_3H) und Phosphor. Auch hier bringt man dies bei der Formel durch kettenförmige Bindung jener Elemente untereinander zum Ausdruck, wie bei den Kohlenwasserstoffen trotz des großen Unterschiedes, der in der großen Unbeständigkeit aller jener Polyhydride, und der großen Beständigkeit der Kohlenwasserstoffe zutage tritt.

der Reaktionen und des Aufbaues aus, oder des Abbaues zu bekannten einfacheren Verbindungen. Jene unterscheidenden Reaktionen seien daher in Kürze hier aufgeführt, zugleich im Hinblick auf die Formelsymbole, durch die man zurzeit das Verhalten bildlich darstellt und mit denen es gelungen ist, eine erfolgreiche Klassifikation des ungeheuren Materials durchzuführen (nur auf Grund der Annahme der Vierwertigkeit und des Selbstbindungsvermögens der Kohlenstoffatome) und besonders jene Verbindungen durch Formeln zu unterscheiden, deren prozentische Zusammensetzung nicht nur sehr ähnlich, sondern völlig gleich ist (Isomere. Vgl. den Artikel „Isomerie").

C_nH_{2n+2} Paraffine. Mangelnde Reaktionsfähigkeit. „Gesättigter" Charakter. Wasserstoffe sind in ihnen substituierbar durch freies Halogen, aber relativ langsam; durch NO_2 beim Erhitzen mit HNO_3, ebenfalls langsam und nur unter bestimmten Bedingungen. Formulierung: Aneinanderreihung von den Gruppen $-CH_3$, $>CH_2$, $>CH$ und $>C$ in allen geometrisch möglichen Kombinationen.

C_nH_{2n}.

a) Cyklane oder Cykloparaffine. Verhalten im wesentlichen das der Paraffine.[1]) Formulierung: durch eine in sich selbst zurücklaufende Reihe aneinandergefügter CH_2-Gruppen (Kohlenstoffring) eventuell mit weiterem Ersatz von Wasserstoff durch Paraffin-, Olefin- u. a. Radikale (Seitenketten). Ein derartiger Ersatz ist zwischen allen folgenden Gruppen ebenso möglich, und bleibe bei dieser Aufzählung außer Betracht.

b) Olefine, Ene. Reagieren momentan mit Brom und mit Permanganat unter Entfärbung. Werden von konzentrierter H_2SO_4 gelöst. Außerdem zahlreiche andere Reaktionen, bei denen 2 einwertige Bestandteile addiert werden (vgl. Bd. I S. 184). „Ungesättigter" Charakter. — Formulierung: Analog den Paraffinen, nur daß 2 C-Atome des Moleküls sich durch 2 Valenzen gegenseitig absättigen (Doppelbindung; Bd. I S. 186).

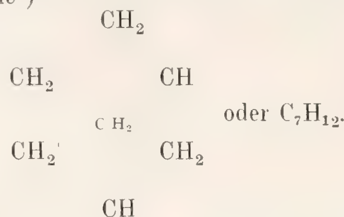
Entsprechend den beiden Formulierungen a und b kommt jedes weitere Manko an 2 Wasserstoffatomen in unseren Formeln zum Ausdruck durch einen Ringschluß[2]) oder eine Doppelbindung, je nachdem die beobachteten Reaktionen denen von a oder denen von b entsprechen; z. B.:

[1]) Genaueres vgl. Annal. 302, 37.

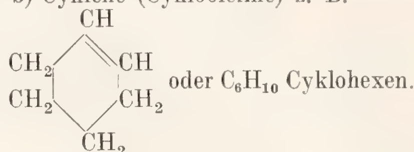
[2]) Ueber die Beständigkeit von Fünf- und Sechsring gegenüber der von Ringen mit mehr und mit weniger C-Atomen und ihre Erklärung durch v. Baeyers Spannungstheorie vgl. den Artikel „Isocyklische Verbindungen".

C_nH_{2n-2}.

a) Dicyklane, Kombination zweier Ringsysteme[1])



b) Cyklene (Cykloolefine) z. B.

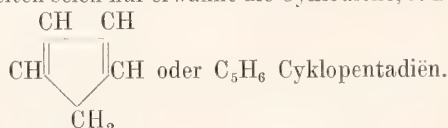


c) Diolefine, Diëne. Zeigen die Reaktionen der Olefine doppelt. Daher formuliert analog den Olefinen mit einer weiteren Doppelbindung im Molekül.

Eine weitere vierte Klasse, die der

d) Acetylene (Ine) zeigen doppelt ungesättigte Eigenschaften, wie c, besitzen aber außerdem — als individuelle Reaktion — durch Metall, speziell Kupfer und Silber, vertretbare Wasserstoffatome;[2]) auch sind sie leicht polymerisierbar. Formulierung des einfachsten Acetylen genannten Vertreters der Reihe C_2H_2 oder $CH \equiv CH$ (dreifache Bindung). Die höheren Homologen entsprechend, durch Substitution der Wasserstoffatome mit beliebigen Kohlenwasserstoff-Radikalen. — Ueber Ringsysteme mit dreifacher Bindung vgl. Annalen 399, 174.

C_nH_{2n-4}. Von den verschiedenen nach dem vorigen sich berechnenden Möglichkeiten seien nur erwähnt die Cyklodiëne, z. B.

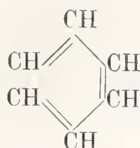


Während bei allen bisherigen die gewählte Formulierung ausreicht die Eigenschaften daraus abzuleiten, während also die betreffenden Kohlenwasserstoffe immer additiv die Eigenschaften der gewählten Formelsymbole zeigen, ist bei Eintritt einer dritten Doppelbindung in den Sechsring eine sprunghafte, fast völlige Aenderung der Eigenschaften bemerkbar. Von den Kohlenwasserstoffen

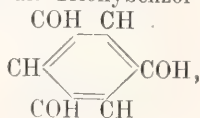
[1]) Zweiringsysteme mit einem beiden gemeinsamen quaternären C-Atom werden Spirane oder Spirocyklane genannt, vgl. den Artikel „Systematik und Nomenklatur der chemischen Stoffe" Abschnitt IV.

[2]) Diese Ersetzbarkeit ist natürlich nur der nicht weiter substitutiv veränderten $\equiv$CH-Gruppe eigen.

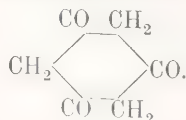
C_nH_{2n-6} ist das als Cyklohexatrien formulierte



Benzol, die Stammsubstanz der aromatischen Reihe, unterschieden von den Olefinen, Cyklenen usw. durch die mangelnde schnelle Reaktion mit $KMnO_4$ und mit Brom; die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe addieren nicht, sondern werden z. B. durch Chlor substituiert, wie die Paraffine $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$. Von den Paraffinen wieder unterscheidet sie die ihnen eigene Fähigkeit mit konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 leicht Nitro- und Sulfoderivate zu bilden (vgl. indes dazu Bd. I S. 180). Außerdem zeigen alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate eine Reihe weiterer Besonderheiten, die man unter dem Namen „aromatischer Charakter" zusammenfaßt. Ueber das Verhältnis dieser Eigenschaften zu der zurzeit bevorzugten Kékuléschen Formel des Benzols, als eines Cyklohexatriens, ist zu sagen, daß 1. das ungesättigte Verhalten, zu dessen bildlicher Darstellung des Symbol der doppelten Bindung dient, bei den aromatischen Substanzen verschwunden oder doch nur noch stark geschwächt (vgl. unten) vorhanden ist und daß 2. jene individuellen aromatischen Eigenschaften wieder nicht durch die doppelten Bindungen erklärt werden. So sollte man von einem Cyklohexatrien, lediglich der Analogie nach, wesentlich andere Eigenschaften erwarten. Bezüglich der Einzelheiten sei hier auf den Artikel „Aromatische Reihe" verwiesen, besonders auch bezüglich der anderen vorgeschlagenen Benzolformeln. An dieser Stelle mögen folgende kurze Hinweise genügen. Der große Widerspruch zwischen Verhalten und Formulierung des Benzols und seiner Derivate ist durch viele Forschungsergebnisse der letzten Jahre gemildert worden. Einmal ist das Additionsvermögen beim Benzol zwar sehr geschwächt, aber doch deutlich vorhanden; Substitutionen durch Halogen sind z. B. erklärbar als Additionen mit nachfolgender Abspaltung (vgl. den Artikel „Substitution"). Weiterhin sind Benzolderivate bekannt, die nach ihrem Verhalten ebensogut einer der anderen Reihen zugeteilt werden können; Phloroglucin z. B. reagiert bald als Trioxybenzol

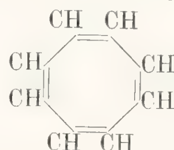


bald als Triketohexamethylen



Dann ist aber schließlich auch in der aliphatischen Reihe nachgewiesen, daß der Grad der Ungesättigtheit dort sehr verschieden stark ausgeprägt sein kann, und daß ein Teil der „aromatischen" Eigenschaften sich angedeutet bei offenen Polyolefinen findet, deren Doppelbindungen in ähnlicher Weise wie beim Benzol „konjugiert" und dadurch mehr oder weniger „inaktiv" geworden sind.

Allerdings hat die Ansicht, daß die typisch aromatischen Eigenschaften sich erklären ließen lediglich durch die Modifizierung, die der Charakter gehäufter Doppelbindungen in bestimmter „alternierender" Stellung auch in offener Kette erleide, wesentliche Stützen verloren durch die Tatsache, daß das dem Benzol analoge Cyklooctatetraën



keinerlei aromatische, sondern rein olefinische Eigenschaften zeigt. Offenbar spielt daher für den Benzolcharakter nicht nur die Orientierung der Doppelbindungen, sondern auch die 6-Zahl der Ringglieder eine entscheidende Rolle. Denn es ist andrerseits auf keine Weise gelungen ein anderes Cyklohexatriën von wirklich olefinischem Charakter darzustellen. Die Frage nach einer zweckmäßigen Formulierung des Benzols, die sein Verhalten in Analogie und nur mit Hilfe der für andere Kohlenwasserstoffe geschaffenen Symbole zum Ausdruck bringen könnte, bleibt daher bis jetzt ungelöst, als eines der wichtigsten Probleme der heutigen wissenschaftlich organischen Chemie. (Siehe dazu die Artikel „Systematik und Nomenklatur der chemischen Stoffe", sowie die Spezialartikel „Aliphatische Kohlenwasserstoffe", „Benzolgruppe" usw.)

Literatur. *Lehr- und Handbücher:* ***V. Meyer und P. Jacobson,*** *Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1906.* — ***F. Beilstein,*** *Handduch der organischen Chemie, 3. Aufl. Hamburg 1893 bis 1906.* — ***V. v. Richter,*** *Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bearbeitet von R. Anschütz und Schroeder. 10. Aufl. Bonn 1905.* — ***A. Bernthsen und Mohr,*** *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, 10. Aufl. Braunschweig 1909.* — ***F. Krafft,*** *Organische Chemie. 4. Aufl. Wien 1905.* — ***A. F. Holleman,*** *Lehrbuch der organischen Chemie. 9. Aufl. Leipzig*

1911. — **Roscoe-Schorlemmer**, *Organische Chemie (Teil 1 des ausführlichen Lehrbuchs der Chemie). Braunschweig 1884.* — **Lellmann**, *Prinzipien der organischen Synthese. Berlin 1887.* — **Euler**, *Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908 und 1909.*

J. Hoppe.

Kohlrausch
Friedrich.

Geboren am 14. Oktober 1840 in Rinteln an der Weser, gestorben am 7. Januar 1910 in Marburg. Sein Vater war der Gymnasiallehrer Rudolf Kohlrausch, später Professor der Physik in Marburg und Erlangen, der mit Weber Messungen des elektrischen Stromes in absolutem Maße ausführte. Kohlrausch studierte von 1858 bis 1862 in Göttingen und Erlangen, wurde 1864 Dozent am physikalischen Verein in Frankfurt, 1866 außerordentlicher Professor in Göttingen, 1870 ordentlicher Professor am Polytechnikum in Zürich, 1871 in Darmstadt, 1875 in Würzburg, 1888 in Straßburg, 1895 Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg; 1905 trat er in den Ruhestand und zog sich nach Marburg zurück, wo er sich sogleich wieder wissenschaftlichen Untersuchungen widmete. Kohlrausch war in erster Linie Elektriker. Vor allem war das Leitvermögen der Elektrolyte ein Thema, das ihn immer wieder beschäftigte, und dessen Untersuchungsmethoden er nach allen Richtungen ausbaute. Seine Messungen führten ihn zu dem Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen, das er 1875 veröffentlichte, 1879 ergänzte. Andere Arbeiten behandeln die Elastizität fester Körper, insbesondere die elastische Nachwirkung, den Erdmagnetismus, die Leitfähigkeit reinsten Wassers. Von den von Kohlrausch erdachten Apparaten seien erwähnt der Sinusinduktor und das Totalreflektometer zur Bestimmung des optischen Brechungsindex. In Göttingen organisierte Kohlrausch das erste Praktikum, nach dessen Muster in der Folge an allen Hochschulen praktische Uebungen eingerichtet wurden. Durch seinen klassischen Leitfaden der praktischen Physik, der später zum Lehrbuch anwuchs, ist er in gewisser Beziehung der Lehrmeister der ganzen jetzigen Physikergeneration, nicht nur Deutschlands, geworden.

Literatur. *Nekrologe von* **E. Riecke**, *Phys. Zeitschr.* **11**, *1910.* — **F. Richarz**, *Marb. Sitz.-Ber. 1910.* — **L. Holborn**, *Elektrotechn. Zeitschr.* **31**, *1910.* — **K. Scheel**, *Naturw. Rundschau* **25**, *1910.* — **W. Wien**, *Annalen der Physik* **31**, *1910.*

E. Drude.

Kolbe
Hermann.

Als Sohn eines Landpfarrers am 27. September 1818 zu Elliehausen bei Göttingen geboren, hat sich Kolbe an den Universitäten Göttingen und Marburg unter dem Einfluß von Wöhler und Bunsen herangebildet, nach einigen Wanderjahren in London als Assistent Playfairs, in Braunschweig als Herausgeber des Handwörterbuches der Chemie, endlich in Marburg 1851 bis 1865, dann in Leipzig 1865 bis zu seinem Tode am 25. November 1884 außerordentlich erfolgreich betätigt.

Besonders die organische Chemie verdankt ihm größte Förderung. Schon vor Kekulés Wirken hat er die richtige Konstitution der wichtigsten Körperklassen klar erkannt und zuerst durch rationelle Aequivalentformeln ausgedrückt. Ausgehend von Experimentaluntersuchungen über Sulfonsäuren, über Säurenitrile und deren Umwandlung in Säuren u. a. gelangte Kolbe schon frühzeitig zu wichtigsten Folgerungen: er leitete nämlich die organischen Säuren, deren Aldehyde und Alkohole, auch die Ketone, von der Kohlensäure ab. Seine Ansichten befähigten ihn, neue Gruppen von Verbindungen, ja Eigenschaften der letzteren vorauszusehen, z. B. die sekundären und tertiären Alkohole u. a. Er war es, der zuerst klar die Konstitution der überaus wichtigen Oxy- und Amidosäuren erkannte. Aus seinem Laboratorium gingen, besonders in den Jahren 1857 bis 1865 bahnbrechende Arbeiten hervor, und auch später befruchtete er die organische Chemie durch bedeutsame Untersuchungen, z. B. über Salizylsäure, der er eine vielseitige Anwendung in der Technik und im täglichen Leben sicherte, ferner durch solche über Isatosäure.

Als vorzüglicher Lehrer hat Kolbe zahlreiche tüchtige Schüler herangebildet, welche die von ihm erschlossenen Gebiete weiter erforscht haben. Durch seine Lehrbücher hat er in und nach der Zeit ihres Erscheinens einen nachhaltigen tiefen Einfluß auf die Zeitgenossen ausgeübt. Mit seinen Gelegenheitsschriften, die häufig einen polemischen Einschlag zeigten, hat er stark anregend gewirkt, auch lebhaftesten Widerspruch hervorgerufen. In stilistischer Hinsicht zeigen alle Werke Kolbes den Meister, den Klassiker, der stets an das Bestehende anknüpft und sich bei allen wissenschaftlichen Bestrebungen in geistigem Zusammenhang mit den Häuptern der alten Schule, Berzelius, Liebig, Wöhler, Bunsen, fühlte.

Seine Experimentaluntersuchungen sind früher in Liebigs Annalen, seit 1870, nachdem er die Redaktion des Journals für praktische Chemie übernommen hatte, in diesem veröffentlicht. Von Lehrbüchern ist das große „Lehrbuch der organischen Chemie" in 3 Bänden (seit 1854), 2 kleinere der anorganischen und der organischen Chemie, 1877 und 1883 erschienen (Braunschweig).

Die jüngere Generation von Chemikern hat im allgemeinen Kolbes Bedeutung nicht völlig gewürdigt. Ueber sein Leben und Wirken vgl. A. W. v. Hofmann, Ber. 17, 2809 und die Erinnerungsschrift von E. v. Meyer, Journ. pr. Ch. 30, 417.

E. v. Meyer.

Kolonien. Koloniebildende Tiere.

Unter Kolonien versteht man die Vereinigung der Tiere zu festen oder losen Verbänden, wie sie infolge der ungeschlechtlichen Vermehrung, besonders durch Knospung auftritt, nach welcher eine Anzahl von Individuen verbunden bleibt (Tierstöcke). Von Kolonien oder Tierstaaten (vgl. den Artikel „Tierstaaten und Tiergesellschaften") spricht man auch dann, wenn eine größere Zahl von Tierindividuen zusammen lebt und eine Arbeitsteilung eingeht, wie sie auch bei den Tierstöcken einzutreten pflegt (vgl. die Artikel „Polymorphismus", „Tierstaaten usw." und „Tierstöcke").

Kombination.

Vgl. den Artikel „Kristallformen".

Komplikation.

Vgl. den Artikel „Kristallformen".

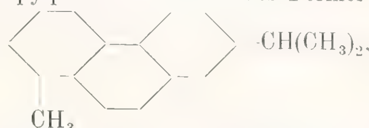
Kondensierte Ringsysteme.

1. Allgemeines. 2. Spezielle Beschreibung wichtiger Verbindungen.

1. Allgemeines. Das Benzol und seine Homologen haben das Bestreben in kondensierte Ringsysteme überzugehen. Diese setzen sich aber nicht nur aus aneinander gereihten Benzolkernen zusammen, wie Naphtalin, sondern es werden auch Seitenketten, wie Methyl und längere Gruppen in den Zusammenschluß einbezogen und so recht komplizierte Gebilde hervorgerufen. In der Glühhitze gehen die Kondensationsprozesse mit großer Leichtigkeit von statten und man hat anzunehmen, daß hierbei mit steigender Temperatur immer wasserstoffärmere und damit höher molekulare Gebilde entstehen, bis zum freien Kohlenstoff selbst, der in seiner kristallisierten Form, dem Graphit durch seine Ueberführbarkeit in Benzolhexakarbonsäure als kondensiertes Ringmolekül charakterisiert ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Prozeß der Kondensation, welcher bei der Destillation des Holzes und der Kohlen sich in kürzester Zeit vollzieht, zum Teil in langen Zeiträumen bei gewöhnlicher Temperatur vorbereitet wird. Man hat sich vorzustellen, daß bei der Verwesung der Pflanzen und der Bildung von Torf, Braun- und Steinkohlen eine Sauerstoffentfernung aus dem vorwiegend aliphatischen Baumaterial des Pflanzenleibes und zugleich, wenigstens zuweilen, ein Zusammenschluß zu aromatischen Kernen stattfindet, wobei zunächst wasserstoffreichere Verbindungen entstehen. Das beweist der Umstand, daß verschiedentlich aus den erwähnten fossilen Brennmaterialien aromatische Verbindungen isoliert worden sind, worauf noch besonders hingewiesen werden wird. Hervorgehoben sei noch eine Beobachtung von Pictet und Ramseyer, welche durch Extraktion von Steinkohlen mit Benzol, Hexahydrofluoren isolieren konnten.

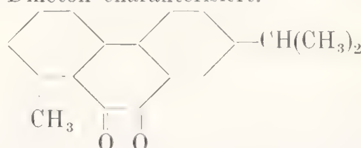
2. Spezielle Beschreibung wichtiger Verbindungen. Reten $C_{18}H_{18}$ ist Methylisopropylphenanthren von der Formel



bildet sich bei der Destillation des Holzes und findet sich auch in Torflagern. Die Verbindung schmilzt bei 98,5° und siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 390°. Der Nachweis der Konstitution gründet sich darauf, daß bei der Oxydation mit Chromsäure sich zunächst das dem Phenanthrenchinon analoge Retenchinon bildet, in welchem durch Permanganat zunächst, unter gleichzeitiger Herauslösung einer CO-Gruppe, Methyl zu Karboxyl und dann auch die Isopropylgruppe oxydiert wird, wobei Diphenylenketondikarbonsäure entsteht; ferner läßt sich eine Orthodikarbonsäure unter Aufsprengung des mittleren Ringes und Erhaltung der Isopropylgruppe herstellen.

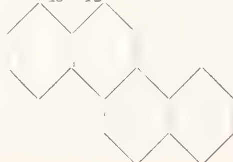
Fichtelit $C_{18}H_{32}$ bildet sich durch vollständige Hydrierung des Retens und findet sich ebenfalls in Torflagern Fp. 46°.

Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ ist durch seine Reaktionsfähigkeit mit o-Phenylendiamin als o-Diketon charakterisiert.



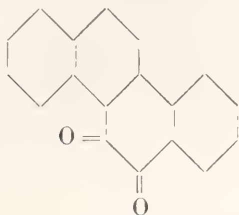
Orangefarbene Nadeln von Fp. 197°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Chrysen $C_{18}H_{12}$,



findet sich im Steinkohlenteer, bildet farblose Kristalle, welche in festem Zustande und in Lösung eine rotviolette Fluoreszenz zeigen; Fp. 250, Sdp. 448° bei gewöhnlichem Druck. Der Konstitutionsnachweis beruht darauf, daß das aus Chrysochinon erhaltbare durch einen Mindergehalt von CO unterschiedene Chrysoketon synthetisch aus o-Naphtoylbenzoesäure gewonnen werden kann. Ferner läßt sich ein Dioxychrysen durch Synthese gewinnen und auch Chrysen selbst. Das vollständig hydrierte Chrysen (Perhydrochrysen) $C_{12}H_{30}$ schmilzt bei 115°.

Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$,



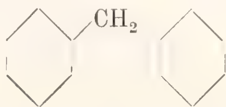
rotgelbe Nadeln von Fp. 239,5°, die sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen.

Picen $C_{22}H_{14}$,



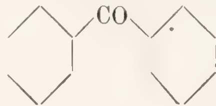
findet sich in den höchst siedenden Rückständen der Braunkohlen- und Petroleumdestillation, bildet weiße, blau fluoreszierende Tafeln vom Fp. 364°. Die Substanz leitet sich einerseits vom β-Dinaphtyl ab, zu welchem das Picenchinon abgebaut werden kann, andererseits vom $\alpha\alpha$-Dinaphtyläthylen, woraus sich ihre Formel ergibt. Entsteht synthetisch aus Naphtalin, Aethylenbromid und Aluminiumchlorid. Das Picenchinon $C_{22}H_{12}O_2$ ist ein kristallinisches, ziegelrotes Pulver.

Fluoren $C_{13}H_{10}$



wird aus der dem Sdp. 294° entsprechenden Fraktion des Steinkohlenteers gewonnen. Ist auch synthetisch erhalten worden. Die Reindarstellung wird dadurch erleichtert, daß die Substanz beim Erhitzen mit Aetzkali eine Kaliumverbindung $C_{13}H_9K$ und mit Natriumamid eine Natriumverbindung gibt, welche mit Wasser wieder zerlegt werden. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 116°. Die Bildung von Fluoren aus Diphenylenketon (s. u.) bei der Destillation mit Zinkstaub und die pyrogene Synthese aus Diphenylmethan beweisen die Konstitution, noch sicherer die Entstehung beim Verkochen der Diazoniumverbindung des o-Aminodiphenylmethans. Die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe sind reaktionsfähig und bilden mit Hilfe von Natriumäthylat Kondensationsprodukte.

Fluorenon (Diphenylenketon) $C_{13}H_8O$,



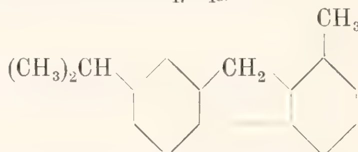
gelbe Kristalle von Fp. 84°, entsteht auch aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit gebranntem Kalk oder Bleioxyd. Bei der Reduktion des Fluorenons mit Natriumamalgam geht die CO-Gruppe in CHOH über, es entsteht Fluorenalkohol vom Fp. 156°.

Dibiphenylenäthen $C_{26}H_{16}$



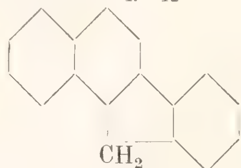
entsteht durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd auf 360°. Rote Nadeln vom Fp. 188°. Die auffallende Färbung kommt durch Kombination der Aethylendoppelbindung mit den kondensierten Ringen zustande.

Retenfluoren $C_{17}H_{18}$,



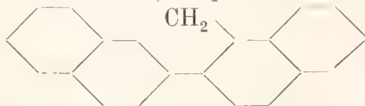
Fp. 97°. Ist künstlich aus Retenchinon durch Ueberführung in Retenketon und Reduktion erhalten worden. Fluoresziert violett in alkoholischer Lösung.

Chrysofluoren $C_{17}H_{12}$,



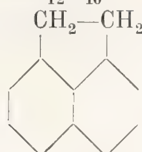
silberglänzende Tafeln von Sp. 188°. Aus Chrysoketon durch Reduktion.

Picenfluoren (Dinaphtofluoren) $C_{21}H_{14}$.



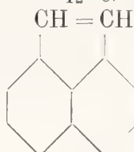
Aus Picenchinon über das um CO ärmere Picylenketon durch Reduktion. Fp. 230°.

Acenaphten $C_{12}H_{10}$



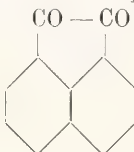
findet sich im Anthracenöl; Nadeln vom Fp. 95⁰, Sdp. 279⁰. Die Konstitution ergibt sich aus der Ueberführbarkeit in Naphtalsäure (1,8-Naphtalindikarbonsäure).

Acenaphtylen $C_{12}H_8$,



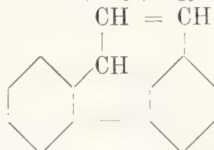
gelbliche Tafeln vom Fp. 92 bis 93⁰. Siedet gegen 265⁰ nicht unzersetzt. Entsteht beim Ueberleiten von Acenaphten über rotglühendes Bleioxyd.

Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$,



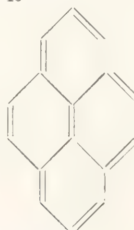
gelbe Nadeln vom Fp. 261⁰. Wird durch Oxydation von Acenaphten dargestellt.

Fluoranthen (Idryl) $C_{15}H_{10}$,



in den höchstsiedenden Bestandteilen des Steinkohlenteers und im Stupp von Idria, Nadeln vom Fp. 109 bis 110⁰, siedet unter 60 mm Druck bei 250⁰; löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe.

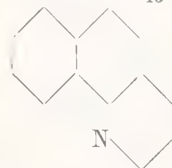
Pyren $C_{16}H_{10}$,



hellzitronengelbe Tafeln vom Fp. 149 bis 150⁰. Der Sdp. liegt bei gewöhnlichem Druck weit oberhalb 360⁰. Findet sich im Stupp und den letzten Anteilen des Steinkohlenteers, die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz. Der Konstitutionsnachweis gründet sich darauf, daß durch Oxydation Naphtalintetrakarbonsäure (1, 4, 5, 8) erhalten werden kann. Die Verteilung der Bindungen ist wahrscheinlich der Formel entsprechend.

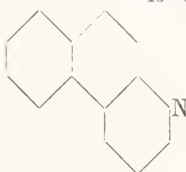
Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$, ziegelrote Nadeln vom Fp. 282. Reagiert nicht mit o-Diaminen; die Formel ist nur wahrscheinlich.

α-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$,



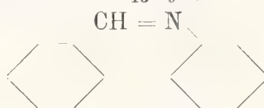
schmilzt bei 52⁰ und siedet bei 351⁰ (corr.); entsteht durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Nitrobenzol, Glyzerin und Schwefelsäure; gibt ein schwerlösliches Bichromat.

β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$



hat den Fp. 93,5⁰, Sdp. 350⁰ (721 mm); bildet sich wie die α-Verbindung aus β-Naphtylamin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Phenantridin $C_{13}H_9N$,



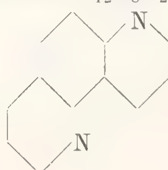
entsteht durch pyrogene und andere Synthesen, z. B. durch Erhitzen von Formylaminobiphenyl mit Zinkchlorid. Fp. 104, Sdp. oberhalb 360⁰. Die wässerige Lösung der Base und ihrer Salze fluoresziert blau.

Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$,



aus β-Anthramin, Nitrobenzol, Glyzerin und Schwefelsäure durch Erhitzen, aus Alizarinblau durch Glühen mit Zinkstaub. Fp. 170⁰, Sdp. 446⁰. Die Lösungen der Base fluoreszieren blau, die der Salze grün.

Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$.



durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit m-Dinitrobenzol, Glyzerin und Schwefelsäure. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 65,5⁰, die wasserfreie bei 78⁰, der Sdp. liegt oberhalb 360⁰.

Bezüglich zahlreicher anderer Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen sei auf die Lehr- und Handbücher verwiesen.

Literatur. ***Beilstein,*** *Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. Hamburg.* — ***V. Meyer und P. Jacobson,*** *Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig.* — ***Pictet und Ramseyer,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **44**, *S. 2486. Berlin 1911.* — ***R. Meyer,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **45**, *S. 1609. Berlin 1912.*

Reten. Konstitution: ***Bamberger und Hooker,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **229**, *S. 102. Leipzig 1885.* — ***Fortner,*** *Monatshefte für Chemie,* **25**, *S. 443. Wien.* — ***Lux,*** *Monatshefte für Chemie,* **29**, *S. 763. Wien 1909; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **43**, *S. 688. Berlin 1910; Monatshefte für Chemie,* **31**, *S. 939. Wien 1910.* — ***Bucher,*** *Journal American Chemical Society,* **32**, *S. 374, 1910.*

Chrysen. Konstitution: ***Graebe,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **29**, *S. 826, 1896.* — ***Bamberger und Kranzfeld,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **18**, *S. 1931, 1885.* — ***Beschke,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **384**, *S. 143. Leipzig 1911.* — ***Weitzenböck und Lieb,*** *Monatshefte für Chemie,* **33**, *S. 549, 1912.*

Picen. Konstitution: ***Bamberger und Chattawey,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **26**, *S. 1751, 1893.* — ***Dieselben,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **284**, *S. 52, 1895.* — ***Liebermann und Witt,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **20**. *S. 2444, 1887.* — ***Hirn,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **32**, *S. 3341, 1899.* — ***Lespien,*** *Bulletin de la Société chimique (3),* **6**, *S. 238. Paris 1891.* — *Synthese:* ***A. Homer,*** *Journal of the Chemical Society,* **97**, *S. 1141. London 1910.*

Fluoren. Konstitution: ***Graebe,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **6**, *S. 127, 1873;* **7**, *S. 1623, 1874. Liebigs Annalen der Chemie,* **174**, *194, 1874.* — ***Fittig,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **6**, *S. 187, 1873.* — ***Fittig und Schmitz,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **193**, *S. 135, 1878.* — ***O. Fischer und Schmidt,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **27**, *S. 2787, 1894.* — *Reaktionsfähigkeit:* ***Thiele,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **33**, *S. 852, 1900.* — *Natriumsalz:* ***Weissgerber,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **41**, *S. 2913, 1908.*

Retenfluoren. Konstitution: ***Bamberger und Hooker,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **229**, *S. 145, 1885.*

Acenaphten. Konstitution: ***Behr und van Dorp,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **172**, *S. 266, 1874.* — ***Ullmann und Cassirer,*** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* **43**, *S. 439, 1910.*

Pyren. Konstitution: ***Bamberger und Philip,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **240**, *S. 158, 1887.* — ***G. Goldschmidt,*** *Liebigs Annalen der Chemie,* **351**, *S. 218, 1907.* — ***Langstein,*** *Monatshefte der Chemie,* **31**, *S. 861, 1910.*

G. Heller.

König

Rudolf.

Geboren am 26. November 1832 in Königsberg i. Pr., gestorben am 2. Oktober 1901. Er war der Sohn eines Gymnasialprofessors, studierte in Königsberg, und trat darauf im Jahre 1852 in die Fabrik für Saiteninstrumente von Vuillaume in Paris ein. 1859 errichtete er dort eine eigene Werkstätte für akustische Instrumente, deren er eine große Anzahl in subtilster Ausführung fabrizierte. Dieser Beruf regte ihn zu wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Akustik an, und er war es, der vor anderen die unmittelbare experimentelle Darstellung der Wellennatur des Schalles auf mannigfaltige Weise erreichte. Am bekanntesten ist seine Methode der „Königschen Kapsel". Seine Untersuchungen und deren Ergebnisse faßte er 1882 in einer Schrift Quelques expériences d'acoustique zusammen. 1868 verlieh die Universität Königsberg ihm die Doktorwürde.

E. Drude.

Konstitution.

1. Das Problem der Konstitutionsbestimmung und seine Entwickelung. 2. Prinzipien der Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen: a) Konstitutionsbestimmungen auf Grundlage der Valenz der gebundenen Atome; b) durch Synthese, Abbau und chemische Reaktionen; c) durch Untersuchung der Zahl isomerer Derivate; d) durch Studium der physikalischen Eigenschaften. 3. Die Bedeutung der Konstitutionsformeln und ihre Mängel. 4. Versuche zur Erweiterung der Strukturbilder. 5. Konstitution anorganischer Verbindungen.

1. Das Problem der Konstitutionsbestimmung und seine Entwickelung. Die für die Entwickelung der Chemie grundlegende Auffassung, daß die Materie aus einem Aggregat von Molekülen besteht, die Moleküle selbst aber aus Atomen zusammengesetzt sind, verlangt eine Beantwortung der Frage, wie die Atome in den Molekülen der einzelnen Stoffe gruppiert sind. Dies Problem, daß man als die Frage nach der chemischen Konstitution oder Struktur der Moleküle bezeichnet, wurde besonders dringend durch die Entdeckung der chemischen Isomerie. Darunter versteht man die Erscheinung, daß Stoffe von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung

und gleicher Molekulargröße sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden können (vgl. den Art. „Isomerie“); sie wird verständlich durch die Annahme, daß in isomeren Stoffen die Atome im Molekül verschiedenartig angeordnet sind. Auf welche Weise ist es nun möglich, über diese Dinge, die der direkten Beobachtung weit entrückt sind, etwas auszusagen? Ein Weg dazu wäre offenbar dann gegeben, wenn man über die Kräfte, welche zwischen den Atomen wirksam sind, etwas wüßte oder wenigstens bestimmt formulierte Voraussetzungen machte. In der Tat ist die erste umfassende Theorie der Konstitution chemischer Verbindungen aus einer Hypothese über die Natur der chemischen Kräfte, der chemischen Affinität ausgegangen. Es ist dies die elektrochemische Theorie, welche von J. J. Berzelius im Jahre 1812 aufgestellt worden ist. Der Grundgedanke derselben ist der, daß der Zusammenhang der Atome durch elektrische Anziehung bewirkt wird. Die Elementaratome seien mit gewissen Elektrizitätsmengen beladen, wobei je nach der Natur der Atome die positive oder negative Elektrizität überwiege; und bei der Verbindung der Atome kämen dann diese Elektrizitäten mehr oder weniger vollständig zum Ausgleich. So vereinigt sich das stark positive Kalium mit dem negativen Sauerstoff zum Kaliumoxyd K_2O, andererseits Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd SO_3; wegen der ungleichen Größe der Ladungen bleibt jedoch im K_2O ein Quantum positiver, im SO_3 ein Quantum negativer Elektrizität überschüssig, und daher können diese zwei Stoffe zum Kaliumsulfat $K_2O.SO_3$ zusammentreten. In derselben Weise kann dann nochmals das schwach positive Kaliumsulfat mit dem schwach negativen Aluminiumsulfat zu einem Doppelsalz, dem Alaun $(K_2O.SO_3)$ $(Al_2O_3.3SO_3)$ sich vereinigen. Nach dieser Auffassung, die man auch als die dualistische bezeichnet, besteht demnach jeder zusammengesetzte Stoff aus zwei Bestandteilen, einem positiven und einem negativen, die entweder Elemente sein können oder aber selbst wieder in einen positiven und negativen Bestandteil zu trennen sind. Die elektrochemische Theorie ist auf dem Boden der anorganischen Chemie erwachsen und hatte den Erfolg, dies Gebiet in klarer und systematischer Weise zusammenzufassen.

Alsdann versuchte man, die dualistische Auffassung auch auf das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen zu übertragen und kam zu der Anschauung, daß Komplexe aus Kohlenstoff mit anderen Elementen die Rolle übernehmen können, welche bei den anorganischen Verbindungen die Grundstoffe spielen. Solche zusammengesetzte Radikale, die bei einer größeren Anzahl von Umsetzungen intakt blieben, suchte man als Bestandteile der organischen Verbindungen auf und definierte schließlich geradezu die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale (vgl. den Artikel „Radikale“).

Die wichtigsten Stützen dieser Auffassung waren die bahnbrechenden Untersuchungen von Gay Lussac über Cyanverbindungen, von Liebig und Wöhler über das Radikal der Benzoesäure und von Bunsen über das Kakodyl. Auf die Wandlungen, welche der Begriff Radikal im Laufe der Zeit durchmachte, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Von großer Tragweite wurden die Versuche und Ansichten von Dumas und Laurent (um 1835) über die Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen, welche zu dem Sturz der elektrochemischen Theorie führten, zugleich aber den wichtigen und grundlegenden Begriff der Substitution in den Vordergrund schoben. Es zeigte sich nämlich, daß sehr häufig Wasserstoff durch die äquivalente Menge Chlor ersetzt werden konnte, ohne daß der chemische Charakter der betreffenden Substanz dadurch grundsätzlich geändert wurde. So ließen sich beispielsweise in der Essigsäure $C_2H_4O_2$ sukzessive 3 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzen, man gelangte schließlich zu der Trichloressigsäure $C_2Cl_3HO_2$, die der Essigsäure noch sehr ähnlich ist und auch in diese zurückverwandelt werden kann. Man nahm an, daß bei solchen Substitutionen das elektronegative Chlor an dieselbe Stelle im Molekül tritt, welche im Ausgangsmaterial der positive Wasserstoff eingenommen hatte. Der Widerspruch mit der elektrochemischen Auffassung tritt hierin deutlich zutage.

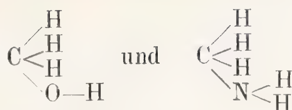
Die nun folgende Epoche des Konstitutionsproblems ist die Zeit der Typentheorie, die durch Dumas begründet, durch Laurent und insbesondere durch Gerhardt um die Mitte des vorigen Jahrhunderts ausgebildet wurde. Sie ist charakterisiert dadurch, daß man die Elektrizität als Ursache der chemischen Verbindungen fallen ließ und überhaupt von Spekulationen über die Natur der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte ganz absah. Man verglich schematisch die organischen Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung mit einfachen anorganischen Substanzen und leitete sie von solchen ab, indem man Wasserstoff durch organische Reste ersetzt dachte. So gelangte man zu einem System der organischen Verbindungen, das auf gewisse einfache Typen zurückging. Vom Typus des

Wasserstoffs $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ leitete man z. B. das Aethan $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$, vom Typus der Salzsäure $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ das Chloräthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ vom Typus des Wassers $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ den Aethylalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und den Diäthyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ab. Vom Typus des Ammoniaks $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ das Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, das Diäthylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ und Triäthylamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Man erreichte durch diese Art der Darstellung, daß die Zusammengehörigkeit von chemisch ähnlichen Stoffen sowie von analogen chemischen Reaktionen klar und deutlich zum Ausdruck gelangte. Der Hauptmangel der typischen Ausdrucksweise bestand darin, daß die Frage nach der Konstitution der kohlenstoffhaltigen Komplexe, der Radikale selbst, unbeantwortet blieb. Die Forderung, bei der Erklärung der Eigenschaften chemischer Verbindungen bis auf die Elemente selbst zurückzugehen, welche jene Radikale zusammensetzten, wurde in eindringlicher Weise von Kekulé 1858 erhoben. Eine Annäherung an dies Ziel bedeutete die Aufstellung des Typus Methan $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$, von dem durch Substitution eine Reihe von Derivaten abgeleitet werden konnte. Klarheit aber konnte erst geschaffen werden durch die Festlegung des Begriffes der Sättigungskapazität (oder Wertigkeit oder Valenz; vgl. den Artikel „Valenzlehre") der Elemente und Radikale, wodurch erst der tiefere Sinn, welcher den Typen innewohnt, deutlich zum Ausdruck kam. Das Wasserstoffatom ist als einwertig zu betrachten, das Sauerstoffatom, welches sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet, als zweiwertig, Stickstoff ist ein dreiwertiges, Kohlenstoff ein vierwertiges Atom. Die Vereinigung der Elemente zu Verbindungen erfolgt nach Maßgabe der Wertigkeit der einzelnen Atome. Nicht mehr eine Hypothese über das „Wesen" der zwischen den Atomen wirkenden Anziehungskräfte ist die Grundlage der neuen Strukturlehre, sondern die Konstanz gewisser Zahlenverhältnisse bei der Vereinigung von Atomen zum Molekül. Auf diesem Boden ruht dann auch der neue Gedanke, welcher gestattete, die organischen Radikale in die Gruppierung der Elemente aufzulösen und der das Fundament der gesamten Weiterentwickelung der organischen Chemie wurde, nämlich die Idee von der Verkettung der Kohlenstoffatome. Der einfachste Fall der Aneinanderlagerung zweier Kohlenstoffatome ist der, daß sie durch je eine Valenz zusammengehalten werden; es bleiben somit 6 Wertigkeiten übrig, die durch andere Atome und Elemente gesättigt werden können. So ergab sich dann für das Aethan — in der später von Couper und Erlenmeyer eingeführten Formulierung durch die Buchstabensymbole der Elemente und Valenzstriche — die Struktur $H_3{\equiv}C{-}C{\equiv}H_3$ (H, H, H—C—C—H, H, H) und es ließen sich die Konstitutionsformeln für die homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe entwickeln und ihre Derivate durch Substitution auf Grundlage der Wertigkeit der Elemente daraus ableiten (vgl. die Artikel „Chemische Verbindungen", „Organische Chemie" und „Isomerie"). Die Konstitution der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe Aethylen, Acethylen und ihrer Homologen ließ sich dann in der Weise auffassen, daß die Kohlenstoffatome durch je 2 und 3 Valenzen aneinander festgehalten wurden: $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ und $H{-}C{\equiv}C{-}H$. Die Krönung des Gebäudes der Strukturlehre bedeutete schließlich die Aufstellung der Konstitutionsformel für das Benzol durch Kekulé und die rationelle Deutung der Isomerien der aromatischen Verbindungen. Wie sich dann die Strukturlehre weiter entwickelt hat und wie durch van t'Hoff und Le Bel mit dem größten Erfolge die Betrachtungen über die Bindungen der Atome ausgedehnt wurden auf die Betrachtung der räumlichen Gruppierungen im Molekül, wie die Strukturlehre sich zur Stereochemie entwickelte, wird in den Artikeln „Organische Chemie" und „Isomerie" geschildert.

2. Prinzipien der Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen. Ohne weitere Berücksichtigung der historischen Entwickelung sollen nun die Prinzipien erörtert werden, welche der Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen zugrunde liegen.

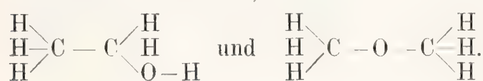
2a) Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz der verbundenen Atome. In einfachen Fällen ergibt sich aus der Kenntnis der Valenz der verbundenen Atome eine eindeutige Konstitutionsformel. So gibt es für den Methylalkohol CH_4O und für Methylamin CH_5N nur je eine Möglichkeit der Bindungsweise, nämlich



ebenso für das Aethan $C_2H_6 = H_3C - CH_3$ (H, H, H—C—C—H, H, H)

und Propan $C_3H_8 = H_3C - CH_2 - CH_3$.

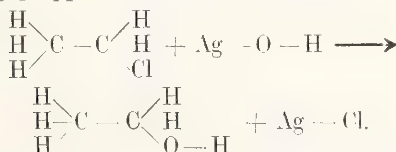
Aber schon für eine Verbindung C_2H_6O sind zwei Formeln denkbar, nämlich



Für die Verbindungen komplizierterer Zusammensetzungen ergibt sich meist eine sehr große Anzahl möglicher Konstitutionsformeln. Zur Entscheidung, wie die einzelnen Formeln auf die vorliegenden Verbindungen der betreffenden Zusammensetzung zu verteilen sind, sind deshalb noch andere Prinzipien der Konstitutionsbestimmung erforderlich.

2b) Konstitutionsbestimmung durch Synthese, Abbau und chemische Reaktionen. Zur Erläuterung mag das einfache Beispiel der zwei isomeren Verbindungen C_2H_6O Aethylalkohol und Methyläther dienen.

Aethylalkohol kann aus dem Aethan erhalten werden, indem man im Aethan ein H durch Cl ersetzt und sodann das Aethylchlorid mit Silberoxyd und Wasser behandelt. Dabei entsteht Chlorsilber und Aethylalkohol und man deutet die Reaktion dahin, daß das Chloratom durch die Hydroxylgruppe substituiert worden ist.

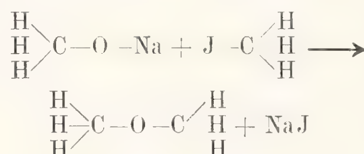


Man schließt aus dieser Synthese, daß im Aethylalkohol die 2 Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind wie im Aethan. Dieser Schluß wird dadurch gestützt, daß man den Aethylalkohol wieder zum Aethan abbauen kann, etwa in der Weise, daß man ihn mit Jodwasserstoff erhitzt. Es wird die Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt und das entstandene Jodäthyl kann mit naszierendem Wasserstoff zum Aethan reduziert werden.

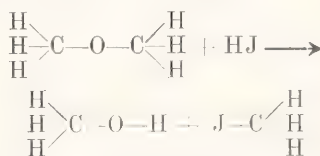
In der so gewonnenen Konstitutionsformel des Aethylalkohols unterscheidet sich ein Wasserstoffatom von den fünf übrigen durch seine besondere Stellung. Es ist an Sauerstoff gebunden wie die Wasserstoffatome im Wasser. Diese besondere Stellung kommt nun auch in dem chemischen Verhalten des Alkohols zum Ausdruck. Es läßt sich ein Atom Wasserstoff mit besonderer Leichtigkeit substituieren; zum Unterschied von Aethan, in dem sämtliche H-Atome am C sitzen, ist Alkohol reaktionsfähig gegen die meisten Reagenzien, die leicht mit Wasser reagieren. So entwickelt er mit Natrium Wasserstoff, indem ein Atom H durch Na ersetzt wird. Dem Natriumalkoholat erteilt man demgemäß die Strukturformel $H_3C - CH_2 - O\text{-}Na$ (H, H, H—C—C—H, H, O-Na).

Auch mit Säurechloriden tritt der Alkohol leicht in Reaktion, so zwar, daß dies eine Atom Wasserstoff durch den Säurerest substituiert wird.

Für das Isomere des Aethylalkohols, bleibt nunmehr die Formel $H_3C - O - CH_3$ (H, H, H—C—O—C—H, H, H) übrig. Die Formulierung besagt, daß in dieser Substanz die Kohlenstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, sondern durch Vermittlung von Sauerstoff. Dementsprechend läßt sich auch der Methyläther nicht aus Aethan herstellen. Methyläther kann synthetisch gewonnen werden durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummethylat, unter Austritt von Jodnatrium.



Auch der Abbau bestätigt die Konstitutionsformel des Methyläthers. Jodwasserstoff wirkt in ganz anderem Sinne ein als auf Aethylalkohol, er spaltet das Molekül in zwei Substanzen, die je ein Atom Kohlenstoff enthalten, nämlich in Methylalkohol und Jodmethyl.



Für das chemische Verhalten des Methyläthers schließlich muß man aus der gegebenen Konstitutionsformel den Schluß ziehen, daß in dieser Substanz, da die sämtlichen Wasserstoffatome in gleicher Weise an Kohlenstoff gebunden sind, keines sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen wird. Tatsächlich entwickelt auch dieser Aether mit Natrium keinen Wasserstoff und reagiert

nicht mit Säurechloriden und anderen Reagenzien auf Hydroxylgruppen. In ähnlicher Weise lassen sich für die ungeheuer große Zahl der organischen Verbindungen Konstitutionsformeln aufstellen, indem man gleichzeitig die Valenz der Elemente, die Synthese, den Abbau und die chemischen Reaktionen in Betracht zieht. Indem für die Konstitutionsbestimmung der verschiedenen Körperklassen auf die Lehrbücher der organischen Chemie und auf die speziellen Artikel in diesem Handbuch verwiesen sei, mag hier nur noch auf einige allgemeine Gesichtspunkte hingewiesen werden, welche dabei in Betracht kommen.

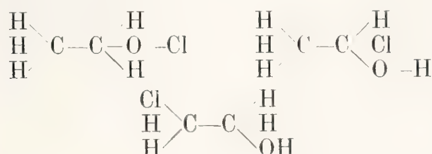
Bei der Art und Weise, wie soeben aus synthetischen und Abbaureaktionen Schlüsse auf die Konstitution gezogen wurden, ist stillschweigend eine Voraussetzung gemacht, die in folgender Weise formuliert werden kann: Der Verlauf chemischer Reaktionen erfolgt in der Weise, daß an den Bindungsverhältnissen der Moleküle möglichst wenig geändert wird, daß so wenig Valenzen wie möglich dabei gelöst und neu gebunden werden. Wenn man z. B. die Reaktion zwischen Aethylchlorid und AgOH formuliert, wie oben angegeben wurde, so ist dabei vorausgesetzt, daß bei dieser Umsetzung nicht etwa die C—C—Bindung gesprengt wird, sondern daß die O—H-Gruppe des Silberhydroxyds ohne weitere Verschiebung im Molekül den Platz einnimmt, den vorher das Chloratom inne gehabt hatte. Die Berechtigung einer solchen Annahme baut sich darauf auf, daß alle derartigen Konstitutionsbestimmungen auf der Grundlage einer größeren Reihe von synthetischen und Abbauversuchen gemacht werden, welche einheitlich zu einem und demselben Resultate führen. Man kann es als das Prinzip der Trägheit der Kohlenstoffverbindungen bezeichnen, das sich allgemein in der Weise äußert, daß in beliebig großen Molekülen organischer Verbindungen durch Einwirkung geeigneter Reagenzien an ganz bestimmten Stellen des Moleküls Umsetzungen vorgenommen werden können, ohne daß im Bau des Gesamtmoleküls etwas geändert wird. Auf dies Prinzip stützt man sich auch bei Abbaureaktionen, indem man die Annahme macht, daß die Atomgruppierungen, welche man in den Spaltstücken eines größeren Moleküls vorfindet, in diesem selbst schon vorhanden gewesen war (vgl. den Artikel „Abbau"). Doch muß gesagt werden, daß immerhin recht zahlreiche Fälle bekannt sind, wo das Vertrauen auf diese Voraussetzung zu Trugschlüssen geführt hat. Bei manchen Reaktionen finden komplizierte und unerwartete Verschiebungen in dem Bau des Moleküls statt. So erhält man beispielsweise aus $(H_3C)_3C—CH_2.NH_2$ mit salpetriger Säure nicht, wie man erwarten sollte, den Alkohol $(H_3C)_3C—CH_2.OH$, sondern statt dessen die isomere Verbindung $(H_3C)_2C—C(OH).CH_2CH_3$.

Solche Beobachtungen zwingen zur Vorsicht bei der Benutzung dieses Prinzipes der Konstitutionsbestimmung; man kann sich aber vor Irrtümern dadurch schützen, daß man eine Strukturformel nicht auf eine einzige Reaktion aufbaut, sondern durch Variation der Versuchsmethoden und durch Kombination möglichst zahlreicher Synthesen und Abbauresultate zu einem unzweideutigen Resultate zu kommen trachtet.

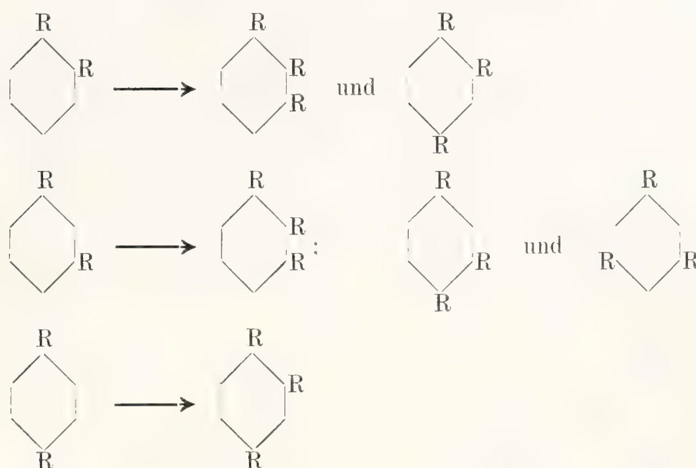
Die Konstitutionsbestimmung durch Studium der charakteristischen Reaktionen basiert darauf, daß chemische Elemente und Elementgruppen den spezifischen chemischen Charakter, den sie in einfachen Verbindungen besitzen, im allgemeinen beibehalten, wenn sie in ein komplizierteres Molekül eingefügt werden. So zeigen alle Verbindungen ROH, welche die Hydroxylgruppe enthalten, eine charakteristische Reaktionsfähigkeit gegen eine Reihe von Reagenzien, gleichviel ob R Wasserstoff ist — im Wasser — oder der Rest eines Kohlenwasserstoffs — in den Alkoholen —. Die Natur des Radikales R modifiziert immerhin die Reaktionsfähigkeit, und dadurch, daß man bei vielen Verbindungen genau studiert hat, welcher Art diese Beeinflussung durch verschiedene Reste ist, kann man bei Konstitutionsbestimmungen neuer Substanzen Analogieschlüsse auf die Verkettungsweise der Hydroxylgruppe ziehen. So gibt es bestimmte Reagenzien, welche gestatten zu unterscheiden, ob die Hydroxylgruppe am einfach oder doppelt gebundenen Kohlenstoff $>C—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$ oder $>C=\overset{|}{C}—OH$ an die Karboxylgruppe $—C\begin{smallmatrix}{\!/\!\!/}O\\ OH\end{smallmatrix}$ oder an Stickstoff $>NOH$ gebunden ist. Das eingehende Studium solcher Gruppenreaktionen ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung organischer Substanzen — Näheres in dem am Schluß zitierten Lehrbuch von H. Meyer.

2c) Konstitutionsbestimmung durch Untersuchung der Zahl isomerer Derivate. Diese Art der Konstitutionsbestimmung besteht darin, daß man in einer Substanz ein Atom Wasserstoff durch irgendein anderes Atom oder eine Gruppe R ersetzt und studiert, wieviel isomere Derivate hergestellt werden können. Die Methode ist prinzipiell von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Es ließe sich, um auf das oben angeführte Beispiel zurückzukommen, die Konstitution des Aethylalkohols und Methyl-

äthers in der Weise bestimmen, daß man in beiden Substanzen unter möglichster Variation der Versuchsmethodik ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Die Strukturformel des Methyläthers läßt voraussehen, daß wegen der Gleichheit der Bindung der 6H-Atome nur ein einziges Monochlorsubstitutionsprodukt darstellbar sein wird (H, H, H)C—O—C(H, H, Cl), während vom Aethylalkohol sich 3 isomere Chlorderivate ableiten ließen:



Wegen der experimentellen Mühseligkeit und wegen praktischer Schwierigkeiten wird jedoch dies Prinzip, welches den Vorzug hat, keine neue hypothetische Voraussetzung einzuführen, nur relativ selten angewandt. Eine historisch sehr wichtige Rolle hat es bei der Ortsbestimmung von isomeren Derivaten des Benzols gespielt. Man kennt bekanntlich (vgl. die Artikel „Isomerie" und „Benzolderivate") 3 isomere Di-Substitutionsprodukte des Benzols $C_6H_4R_2$, die man als ortho-, meta- und para-Verbindung unterscheidet. Die Konstitution dieser 3 Reihen konnte man in der Weise festlegen, daß man ein drittes Wasserstoffatom substituierte. Aus der Orthoverbindung können 2 isomere Derivate erhalten werden, aus der Metaverbindung sämtliche 3 isomere, aus der Paraverbindung jedoch nur eine einzige Verbindung:



2d) Konstitutionsbestimmung durch Studium der physikalischen Eigenschaften. Da die Grundlagen der Strukturlehre aus dem Studium der chemischen Eigenschaften gewonnen wurden, enthalten die Strukturformeln auch nichts, was gestattete, einen unmittelbaren Schluß auf die physikalischen Eigenschaften der Stoffe zu ziehen und es ist deshalb auch umgekehrt nicht möglich, aus physikalischen Stoffkonstanten unmittelbar auf die Konstitution zu schließen — eine Ausnahme macht das optische Drehungsvermögen der Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff —.

Trotzdem ist aber das Studium der physikalischen Eigenschaften ein äußerst wichtiges Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung und zwar auf folgender Basis. Die Bemühungen, die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen aus denen der Elemente abzuleiten, eine Forschungsrichtung, welche vornehmlich von H. Kopp begründet wurde, führten zu dem Ergebnis, daß die numerischen Werte der Eigenschaften einer Verbindung meist nur angenähert die Summe der Werte der Komponenten sind, daß sich vielmehr über diese additiven Beziehungen konstitutive Einflüsse überlagern, welche mehr oder weniger stark hervortreten. Bei der weiteren Verfolgung dieses Problems ergaben sich dann bestimmte Gesetzmäßigkeiten, welche dartaten, daß bestimmten Veränderungen der Konstitution bestimmte Aenderungen der Zahlenwerte physikalischer Eigenschaften entsprechen. Daraus folgt, daß es möglich sein muß, aus physikalischen Messungen auf Grund von Analogien Rückschlüsse auf die Konstitution zu ziehen. Die meisten physikalischen Eigenschaften — das spezifische Gewicht flüssiger Substanzen, Schmelzpunkt und Siedetemperatur, die thermischen Konstanten, Lichtbrechung und Dispersion, Lichtabsorption, Fluoreszenz, magnetisches Rotationsvermögen, anormale

elektrische Absorption, elektrisches Leitvermögen, insbesondere auch das optische Drehungsvermögen zeigen konstitutiven Charakter. Praktisch werden gegenwärtig insbesondere die Bestimmungen der Molekularrefraktion und -dispersion, die Lichtabsorption als allgemein anwendbare Methoden, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, das optische Drehungsvermögen, die Verbrennungswärme für spezielle Zwecke der Konstitutionsermittlung verwendet und leisten häufig außerordentlich wertvolle Dienste. Ueber die Ausführung der Messungen und den Anwendungsbereich der einzelnen Methoden vgl. die betreffenden Artikel in diesem Handbuch sowie die am Schluß zitierten Werke.

3. Die Bedeutung der Konstitutionsformeln und ihre Mängel (vgl. dazu die Artikel „Chemische Verbindungen" und „Valenzlehre"). In welcher Weise die soeben besprochenen Prinzipien in speziellen Fällen anzuwenden sind, wenn es sich um Bestimmung der Konstitution einer Substanz handelt, läßt sich nicht in bestimmte Regeln fassen. Es gibt keinen „Gang" der Konstitutionsbestimmung, wie es etwa einen Gang der qualitativen Analyse gibt; die Art der Kombination von Abbauversuchen mit synthetischen Methoden, die zweckmäßige Anwendung von Reagenzien und geschickte Benutzung der physikalischen Merkmale muß in jedem einzelnen Falle einem durch Uebung und Studium der Literatur auszubildenden Gefühl des Forschers für die geeignete Methodik überlassen bleiben. Oft genug ist jahrzehntelange mühsame Arbeit nötig gewesen, um das Strukturbild eines in der Natur sich vorfindenden Farbstoffes oder Alkaloids usw. zu entschleiern.

Der Nutzen, den eine Strukturformel dann schließlich bringt, besteht darin, daß sie in einem einfachen und leicht zu übersehenden Bilde das gesamte chemische Verhalten eines Stoffes zum Ausdruck bringt, Reaktionen und Umsetzungen voraussehen läßt und synthetische Bildungsweisen vorher zu sagen gestattet.

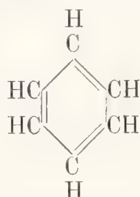
Die ungeheure Bedeutung der Konstitutionsformeln für die organische Chemie darf aber nicht über die Unvollkommenheiten und Mängel hinwegtäuschen, welche der Strukturlehre in ihrer jetzigen Gestalt noch anhaften. Auf zwei Punkte sei hierbei vor allem hingewiesen.

1. Die Konstitutionsformeln betrachten das Molekül als ein starres Gebilde, sie sehen ab von den Bewegungen, welche die Atome innerhalb des Moleküls erleiden und nehmen also für chemische Moleküle einen Zustand an, der höchstens für die Temperatur des absoluten Nullpunktes zutreffend ist. So sind denn auch unsere Konstitutionsformeln ein noch unvollständiger Ausdruck für die Beweglichkeit und die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen im Molekül, welche ja ohne Zweifel mit der intramolekularen Atombewegung im Zusammenhang stehen. Die Möglichkeit, das chemische Verhalten einer Substanz aus der Konstitutionsformel abzulesen, beruht auf Analogieschlüssen, die darauf basiert sind, daß Substitution die Reaktionsfähigkeit nur mehr oder weniger modifiziert, nicht aber grundsätzlich ändert und auf empirischen Regeln über die Art dieser Beeinflussung durch verschiedene substituierende Gruppen. Bestimmte Voraussagungen über den zeitlichen Verlauf einer Reaktion sind im allgemeinen nicht möglich, Ungewißheiten, ob unter gegebenen Bedingungen diese oder jene Reaktion sich vorwiegend abspielen wird, sind regelmäßig vorhanden. Diese Unbestimmtheit in der Aussage der Konstitutionsformeln hängt auch damit zusammen, daß die Valenzstriche keine Angabe über die Größe der Kraft enthalten, welche zwei Atome zusammenkettet, denn die Symbole H—Cl, H—Br, H—J sollen ja keineswegs bedeuten, daß die Affinität zwischen Wasserstoff und den verschiedenen Halogenen etwa gleich groß seien. Ebenso wird die Festigkeit der einfachen Kohlenstoffbindungen C—C durch die Natur der mit dem C-Atom verbundenen Gruppen sehr beeinflußt, ohne daß dies in der Formel zum Ausdruck kommt. Auch nach dieser Richtung hin bedürfen demnach die Strukturformeln einer dringenden Ergänzung.

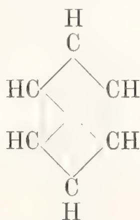
2. Die Bindestriche einer Strukturformel bringen die Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Atomen eines Moleküls bestehen, nur in unvollständiger Weise zum Ausdruck. Man könnte sich den Zusammenhang eines Moleküls in der Weise vorstellen, daß sämtliche Atome desselben etwa gleichermaßen Anziehungskräfte aufeinander ausübten. Unsere Strukturformeln besagen, daß eine solche Auffassungsweise nicht zutrifft, daß vielmehr jedes Atom nur mit einer ganz bestimmten und kleinen Anzahl anderer Atome in Wechselwirkung sich befindet. Aber diese Art der Formulierung ist zweifellos zu extrem. Die Sachlage ist wohl in Wirklichkeit die, daß zwar die Hauptlinien der Kräfte zwischen den Atomen verlaufen, welche in den Strukturformeln durch Valenzstriche verbunden sind, daß aber doch nebenher in mehr oder weniger ausgeprägter Weise sich alle Atome im Molekül gegenseitig anziehen oder abstoßen. Das geht daraus hervor, daß jede an irgendeiner Stelle des Moleküls erfolgende Substitution die Reaktionsfähigkeit jeder be-

liebigen anderen Gruppe des Moleküls in irgendwelcher Weise modifiziert.

4. Versuche zur Erweiterung der Strukturbilder. Das oben besprochene Prinzip, daß jede Verkettungsweise von Atomen ihre charakteristische Reaktionsfähigkeit unabhängig von der sonstigen Beschaffenheit des Moleküls im wesentlichen beibehält, erleidet zuweilen Ausnahmen. Einer der interessantesten Fälle ist die Konstitutionsformel des Benzols. Aus der synthetischen Darstellungsweise und aus einer Reihe von anderen Gründen folgt für das Benzol die von Kekulé aufgestellte Konstitutionsformel

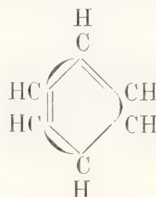


Nach dieser Formulierung besitzt das Benzol 3 Kohlenstoff-Doppelbindungen, welche durch die allgemeinen chemischen Reaktionen dieser Doppelbindungen, besondere Additionsfähigkeit usw., gekennzeichnet sein sollten. Diese besondere Reaktionsfähigkeit der C = C Doppelbindung fehlt jedoch dem Benzol, findet sich aber in dem Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol wieder und Baeyer zog daraus den Schluß, daß die Kekulésche Formel kein richtiger Ausdruck für die Konstitution des Benzols sei und befürwortete die „zentrische“ Formel

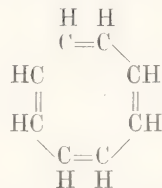


welche in der Weise gedeutet wird, daß die 6 Valenzen, welche gegen die Mitte des Kernes gerichtet sind, sich in einem besonderen Zustande der gegenseitigen Absättigung befinden und zusammen zur Stabilisierung des Systems beitragen. Dieser besondere Valenzzustand verschwinde aber, sobald 2 von den 6 Valenzen, etwa durch Absättigung mit Wasserstoff gesättigt werden Dann resultiert ein System mit 2 gewöhnlichen Doppelbindungen. In dieser zentrischen Formel wird also, um die besondere chemische Eigentümlichkeit eines Stoffes zum Ausdruck zu bringen, eine besondere Art des Valenzausgleiches angenommen.

Das Problem der strukturellen Formulierung der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen hat stets die Aufmerksamkeit in besonderem Maße auf sich gezogen. Das übliche Schema der doppelten Bindung C=C erweckt den Eindruck, als sollte damit eine besonders feste Haftung der 2 Kohlenstoffatome zum Ausdruck gebracht werden, während gerade die große Additionsfähigkeit charakteristisch für solche Stoffe ist. Thiele hat aus diesem Grunde das Symbol C = C in Vorschlag gebracht, das bedeuten soll, daß die Valenzkräfte nicht voll aufgebraucht sind, sondern daß bei beiden C-Atomen ein gewisser Affinitätsrest, die Partialvalenz, übrig bleibt. Für das System der konjugierten Doppelbindung gebraucht Thiele die Formulierung $\overset{1}{C} = \overset{2}{C} \underset{\smile}{—} \overset{3}{C} = \overset{4}{C}$, um damit auszudrücken, daß solche Substanzen bei Additionsreaktionen häufig Addenten in 1.4-Stellung aufnehmen und dabei in Verbindungen $\underset{X}{\overset{1}{C}}—\overset{2}{C} = \overset{3}{C}—\underset{X}{\overset{4}{C}}$ übergehen, während die ältere Formulierung nur Addition in 1.2- oder 3.4-Stellung voraussehen läßt. Das Benzol, welches 3 konjugierte Doppelbindungen enthält, bekommt dann folgendes Bild



welches die besondere Eigentümlichkeit des chemischen Verhaltens gut widerspiegelt. Auch für die kondensierten Kerne Naphthalin, Anthracen haben die Partialvalenzformeln sinngemäße Anwendung gefunden, während freilich das chemische Verhalten des Zyklooktotetraens

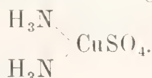


das die normale Additionsfähigkeit von ungesättigten Substanzen zeigt, mit dieser Theorie kaum in Einklang zu bringen ist.

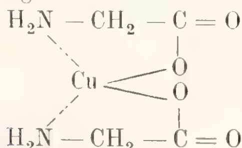
Es ist ersichtlich, daß diesen Formulierungen eine Auffassung der Valenz zugrunde liegt, welche diesen Begriff nicht als reinen Zahlbegriff verstanden haben will — Fähigkeit, eine bestimmte Anzahl einwertiger Elemente zu binden —, sondern

damit die Vorstellung einer bestimmten, bis zu einem gewissen Grad konstanten Kraft verbindet. Es ist eine Frage von größtem Interesse, wie sich diese Umwandlung des Valenzbegriffes entwickeln und ob eine schärfere Präzisierung möglich sein wird.

Die neuere, später zu besprechende Auffassung über die Konstitution anorganischer Verbindungen, welche auf dem Begriff der Nebenvalenzen aufbaut, hat nicht versäumt, ihren Einfluß auf die organische Chemie geltend zu machen. Hier handelt es sich einerseits um die oben angedeutete Frage, für Beziehungen, welche zwischen den Atomen im Molekül bestehen, aber in dem Valenzstrichschema nicht zum Ausdruck gelangen, geeignete Symbole zu finden, andererseits um Formulierungen für die sogenannten Molekularverbindungen. In die erste Kategorie gehört die Formulierung innerer Komplexsalze organischer Säuren. Dafür mag ein Beispiel angeführt werden. Cuprisalze vereinigen sich bekanntlich mit Ammoniak und man nimmt an, daß dasselbe durch Nebenvalenzen gebunden wird:

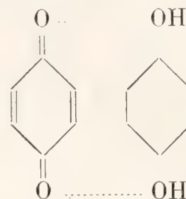


Die Aminoessigsäure gibt ein Kupfersalz, dessen Eigenschaften darauf hinweisen, daß es nicht wie essigsaures Kupfer als $(H_2N.CH_2.CO_2)_2Cu$ zu formulieren ist, sondern daß man es den Cuprammoniumverbindungen an die Seite stellen muß. Man kommt dadurch zu folgender Konstitutionsformel:

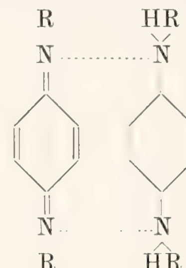


bei welcher das Kupfer noch mit der Aminogruppe durch Nebenvalenz verknüpft ist. Solche Konstitutionsformeln sind von besonderer Wichtigkeit für die Farblacke, die als ringförmige innere Komplexsalze aufgefaßt werden (A. Werner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1062, 2383). Ueber Versuche, die Nebenvalenzformeln weiter in das Gebiet der organischen Chemie auszudehnen, vgl. das am Schluß zitierte Lehrbuch von H. Kauffmann.

Stoffe, die als Molekülverbindungen aufgefaßt wurden, kannte man in der organischen Chemie seit langer Zeit in großer Anzahl. Wegen der Unmöglichkeit, dieselben zu formulieren, schenkte man — ähnlich wie in der anorganischen Chemie — denselben im allgemeinen wenig Aufmerksamkeit. In neuerer Zeit wird das Gebiet viel bearbeitet. Die Zahl der sowohl aus nur organischen Molekülen wie der aus einem organischen und einem anorganischen Bestandteil zusammengesetzten Verbindungen ist jedenfalls ungeheuer. Bei dem Versuch, eine Systematik derselben aufzustellen, wird es sich wohl darum handeln, eine Grenze der Verbindungsfähigkeit organischer Moleküle und eine Zahl aufzufinden, durch welche diese Verbindungsfähigkeit charakterisiert ist. Als Beispiele mögen angeführt werden Verbindungen von Ketonen mit Säuren und mit Metallsalzen $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>CO\ldots HX$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>O\,..\,MeX$; ferner die große Gruppe der Chinhydrone

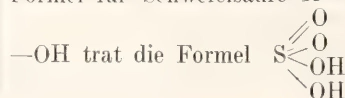


und der merichinoiden Verbindungen:



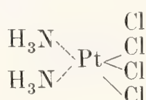
Solche Molekülverbindungen haben besonderes Interesse erregt, weil sie farbig sind, trotzdem die Einzelkomponenten keine Farbe besitzen.

5. Konstitution anorganischer Verbindungen (vgl. dazu die Artikel „Chemische Verbindungen" und „Valenzlehre"). Die moderne Strukturlehre ist, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, im wesentlichen auf dem Boden der organischen Chemie erwachsen. Die einfachen anorganischen Verbindungen boten für die Entwickelung der Konstitutionsbetrachtungen relativ wenig Anreiz. Zu erwähnen ist hier, daß vornehmlich unter dem Einfluß der Strukturanschauung, wie sie in der organischen Chemie ausgearbeitet wurde, und mit dem Ausbau der Valenzlehre an Stelle früher gebrauchter Kettenformeln zentrale Formulierungen traten; z. B. an Stelle der früheren Formel für Schwefelsäure H—O—O—S—O—OH trat die Formel

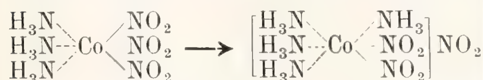


Ein wichtiges Stadium trat aber ein, als man die vordemals „Molekularverbindungen" rubrizierten und als solche den strukturellen Betrachtungen entrückten Verbindungen systematisch zu bearbeiten begann. A. Werner hat seit 1893 Grundlagen für die Konstitutionsbestimmung derselben aufgestellt. Man unterscheidet nunmehr zwischen Verbindungen erster Ordnung und versteht darunter die einfachen, hauptsächlich binären Verbindungen — Wasserstoffverbindungen, Halogenide, Sauerstoffverbindungen der Elemente usw. — und Verbindungen zweiter Ordnung, das sind solche Stoffe, die durch Zusammenlagerung von Verbindungen erster Ordnung gebildet werden. Die Zahl derselben ist ungeheuer groß, da fast alle Verbindungen erster Ordnung sich mit Stoffen ihrer Art zu vereinigen vermögen. Die Strukturbetrachtungen über diese Kategorie von Substanzen haben zu einer wesentlichen Erweiterung des Valenzbegriffes Veranlassung gegeben.

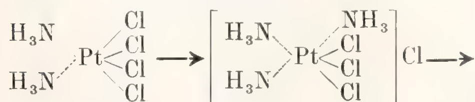
Werner teilt die Verbindungen zweiter Ordnung ein in Anlagerungsverbindungen und Einlagerungsverbindungen. Die Anlagerungsverbindungen kommen dadurch zustande, daß an den Atomen der Verbindungen erster Ordnung noch ungesättigte Affinitätsbeträge vorhanden sind, welche die Fähigkeit haben, sich abzusättigen. Die Nebenvalenzen, welche hier ins Spiel treten, unterscheiden sich von den Hauptvalenzen dadurch, daß sie nicht imstande sind, Atome oder ungesättigte Radikale zu binden, sondern sie vereinigen Verbindungen erster Ordnung zu solchen höherer Ordnung. So addiert $PtCl_4$ 2 Moleküle NH_3 in folgender Weise:

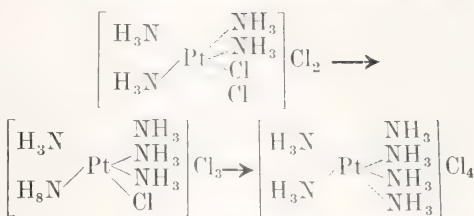


Bei dieser Formulierung werden die Hauptvalenzen wie üblich, durch ausgezogene, die Nebenvalenzen durch punktierte Linien dargestellt. Durch weitere Addition kann aus der Anlagerungsverbindung eine Einlagerungsverbindung entstehen. In das Trinitrotriamminkobalt lagert sich beispielsweise ein Molekül NH_3 in folgender Weise ein:



Zum Tetrachlorplatindiamin können sukzessive 4 Ammoniakmoleküle zutreten.





Die hierbei erfolgende strukturelle Aenderung wird so gedeutet, daß sich die zutretenden Ammoniakmoleküle — oder sonstige Addenden — zwischen das Metall und den Säurerest einschieben und ohne den Valenzausgleich aufzuheben, den Säurerest vom Metallatom räumlich entfernen, indem sie selbst dessen Platz einnehmen. Man hat alsdann zwischen direkt und indirekt gebundenen Atomen und Gruppen zu unterscheiden. Mit der Abwanderung der Säurereste in die indirekte Bindung ist zugleich ein auffallender Funktionswechsel derselben verbunden; indirekt gebundene Gruppen sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, in den Ionenzustand überzugehen, sie befinden sich in „ionogener Bindung".

Von besonderer Bedeutung für die Systematik der Verbindungen zweiter Ordnung ist der Begriff der Koordinationszahl. Darunter versteht man die Anzahl der Atome, Radikale oder Verbindungen, welche — gleichgültig, ob durch Haupt- oder Nebenvalenz verknüpft — in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen. Es hat sich die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß die maximale Koordinationszahl in hohem Maße unabhängig ist von der Natur der gebundenen Gruppen. Bei einer großen Anzahl von als Zentralatom fungierenden Elementen ist die Koordinationszahl = 6 (Co, Pt, Ir, Rh, Cr, Fe, Al, Si usw.), bei anderen (C, B, N) = 4. Diese Verhältnisse gestatten, über die Anzahl der möglichen Verbindungen eines Elementes Voraussagungen zu machen. Doch muß hierfür noch die Betrachtung der räumlichen Lagerung Platz greifen, um auch die geometrischen Isomerien übersehen zu können. Es hat sich gezeigt, daß die denkbar einfachste Annahme, nämlich die, daß die 6 mit dem Zentralatom direkt verknüpften Gruppen die Ecken eines Oktaeders einnehmen, gestattet, die tatsächlich existierenden Isomerien vorauszusagen (vgl. darüber den Artikel „Isomerie"). Die Tatsache, daß es kürzlich gelungen ist, durch systematisches Studium Spiegelbildisomerien zu realisieren, die an ganz eigenartige Lagerungsverhältnisse des Moleküls geknüpft sind, darf wohl als die sicherste Stütze dieser ganzen theoretischen Betrachtungsweise anorganischer Verbindungen angesehen werden.

Literatur. ***E. v. Meyer,*** *Geschichte der Chemie. Leipzig 1905.* — ***A. Ladenburg,*** *Entwickelungsgeschichte der Chemie. Braunschweig 1902.* — ***J. H. van 'tHoff,*** *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1900.* — ***V. Meyer und P. Jakobson,*** *Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig 1907.* — ***Henrich,*** *Theorien der organischen Chemie. Braunschweig 1912.* — ***H. Meyer,*** *Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. Berlin 1909.* — ***H. Kauffmann,*** *Die Valenzlehre. Stuttgart 1911.* — ***S. Smiles,*** *Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Deutsch herausgegeben von H. Herzog. Dresden 1913.* — ***F. Eisenlohr,*** *Spektrochemie organischer Verbindungen. Stuttgart 1912.* — ***H. Ley,*** *Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.* — ***H. Kauffmann,*** *Ueber Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. Stuttgart 1910.* — ***A. Werner,*** *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Braunschweig 1913.*

O. Dimroth.

Kontaktmetamorphose.

Vgl. den Artikel „Mineralbildung durch Metamorphose".

Kopernikus

Nikolaus.

Er hieß eigentlich Koppernigk und wurde am 19. Februar 1473 in Thorn geboren; am 24. Mai 1543 starb er, wahrscheinlich in Frauenburg. Er war der Sohn eines Kaufmanns in Thorn, das damals unter polnischer Oberherrschaft stand. Von 1491 bis 1495 studierte er in Krakau, neben Theologie und Medizin auch Mathematik und Astronomie. In den Jahren 1496 bis 1505 hielt er sich in Italien auf, hauptsächlich in Padua, Bologna und Rom, promovierte 1499 oder 1500 in Bologna. In die Heimat zurückgekehrt, lebte er in Heilsberg, dem Bischofssitz seines Onkels, des Bischofs von Ermeland, später als Kanonikus in Frauenberg, wo er sich in stiller Zurückgezogenheit ganz der Wissenschaft widmen konnte. Verschiedentlich hat er sein Domkapitel auf dem preußischen Landtag vertreten. Schon um das Jahr 1507 begann Kopernikus sein großes Werk, dessen Gegenstand das heliozentrische System bildet, das er an Stelle des geozentrischen setzte. Er teilte indessen nur Gelehrten seine neuen Ideen mit und entschloß sich erst etwa 30 Jahre später, und da nur auf Drängen von Freunden, das ganze Werk zu veröffentlichen. Seine umwälzenden Ideen fanden wenig Anklang und wurden erst fast ein Jahrhundert später von Tycho de Brahe und Kepler ihrem Werte nach gewürdigt. 1616 wurde das Buch von der Kongregation des Index verboten.

Literatur. ***Lichtenberger,*** *Vermischte Schriften, Bd. 6, 1803.* — ***Westphal,*** *N. Kopernikus, 1822.* — ***Schubert,*** *Kalender für 1834. Berlin.* — ***J. Czynski,*** *K. et ses travaux. Paris 1847.* — ***L. Prowe,*** *Zur Biographie von N. Kopernikus. Thorn 1853.*

E. Drude.

Kopp

Hermann.

Als Sohn eines angesehenen Arztes in Hanau am 30. Oktober 1817 geboren, war er über 50 Jahre lang als Dozent und Professor zuerst in Gießen, dann in Heidelberg tätig, wo er am 20. Februar 1892 gestorben ist. Seine Experimentalarbeiten galten dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik. Mit der ihm eigenen Gründlichkeit bebaute er Land, das bisher noch nicht urbar gemacht war. Seine in Liebigs Annalen veröffentlichten Arbeiten werden durch die Schlagworte „spezifisches Volumen, Atom- und Molekularvolumen, spezifische Wärme, Siedepunktsregelmäßigkeiten" gekennzeichnet. Sein Hauptverdienst liegt auf dem Gebiete der Geschichtsschreibung. Alle seine historischen Werke: Geschichte der Chemie, 4 Bde., 1843 bis 1847; Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit 1873; Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit 1886; ferner Beiträge zur Geschichte der Chemie (3 Hefte) zeichnen sich durch tiefe umfassende Gründlichkeit aus. Der Entwickelung wichtiger Gedanken und Lehrmeinungen liebevoll nachzuspüren, hat er vortrefflich verstanden.

Literarisch betätigte sich Kopp durch Herausgabe des Liebigschen Jahresberichtes und der Annalen der Chemie. Auch sein Lehrbuch der theoretischen Chemie (1863) war zu jener Zeit eine höchst bedeutsame Leistung. Ueber seine Persönlichkeit und sein Wirken hat sein alter Freund A. W. von Hofmann, der ihn nur um wenige Monate überlebte, liebevoll berichtet (Ber. 25, 505).

E. v. Meyer.

Koprolithe.

Versteinerte Exkremente von vorweltlichen Tieren, die oft in großen Mengen vorkommen und dann als Phosphordüngemittel abgebaut werden (vgl. den Artikel „Düngemittel. Mineralische Düngemittel").

Koprolithe.

Paläontologie.

Als Koprolithe werden die fossilisierten Exkremente von Wirbeltieren bezeichnet.

Sie finden sich lokal häufig, so in Perm (von Texas) und im Mesozoikum. Im Tertiär sind sie selten, ebenso in dem sonst an Wirbeltieren so ergiebigen Lias von Holzmaden und Boll.

Von Interesse sind sie nur dann, wenn sie Schlüsse über die Organisation der Tiere, von denen sie stammen, erlauben. Das ist namentlich der Fall bei dem Vorkommen im Perm von Texas. Diese Koprolithe stammen aller Wahrscheinlichkeit nach von den Stegocephalen Eryops und Diplocaulus. Sie bestehen aus spiral aufgerollten Lamellen. Auf der Außenseite ist entweder nur die eine Hälfte spiral gestreift oder die spirale Streifung erstreckt sich über den ganzen Koprolithen.

Derartige Koprolithe haben eine verschiedene Deutung erfahren. Leydig und Duvernoy vermuteten in ihnen Harnsteine. Gegen diese Deutung spricht indes das Vorhandensein von organischen Resten in den Koprolithen. L. Neumayer hat die Möglichkeit erwogen, daß es sich um den fossilisierten Darmkanal mit Inhalt der oben erwähnten Stegocephalen handelt. Tatsächlich findet sich eine große Uebereinstimmung mit dem Darmkanal von Ceratodus. Indessen kann es sich auch lediglich um die bei Lebzeiten der Tiere ausgestoßenen Exkremente handeln.

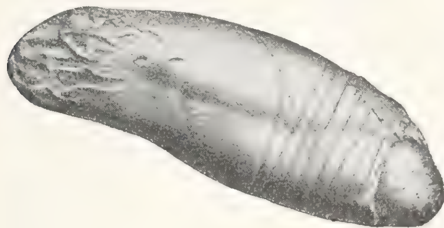


Fig. 1. Koprolith aus dem Perm von Texas. Aus Abel. Nach Neumayer.

Literatur. ***L. Neumayer***, *Die Koprolithen des Perm von Texas. Palaeontographica. Band LI.* — ***O. Abel***, *Grundzüge der Paläobiologie der Wirbeltiere. S. 82 ff., Stuttgart 1912.*

R. Wedekind.

Korallenriffe.

Rezente Korallenriffe.

1. Erläuterung des Begriffs. 2. Die gesteinsbildenden Korallen. a) Systematische Stellung. b) Morphologie. c) Geographische Verbreitung. d) Biologie. 3. Weitere riffbildende Faktoren. 4. Der Aufbau der Korallenriffe. a) Formen der Korallenriffe. b) Geographische Verbreitung der Korallenriffe. d) Historischer Rückblick. e) Gegenwärtiger Stand der Forschung.

1. Erläuterung des Begriffs. Sämtliche Erhebungen des Meeresbodens, die in einem Maße der Meeresoberfläche sich nähern, daß hierdurch die Schiffahrt gefährdet wird, werden Untiefen genannt. Man redet speziell von Bänken, wenn die Anhäufungen vorwiegend aus Sand bestehen und neben größerer Länge auch eine ansehnliche Breite aufweisen. Sind es dagegen feste Gesteinsmassen, so nennt man sie bei vereinzeltem Vorkommen von geringer Ausdehnung Klippen, bei vorwiegender Längenausdehnung und gleichzeitig in größerem Zusammenhange Riffe. Ihre Anwesenheit wird meist nur durch plötzliche Verfärbung des Wassers oder durch mehr oder weniger starke Brandung angezeigt. Die Korallenriffe sind in der Hauptsache auf die Tätigkeit der Korallentiere zurückzuführen. Diese Bezeichnung wird aber nicht nur auf oben definierte Bildungen angewendet, sondern es fallen unter diesen Begriff auch die sogenannten Ringinseln oder Atolle, sowie die gewöhnlichen und namentlich die gehobenen Koralleninseln, welche oft über hundert Meter den Meeresspiegel überragen.

2. Die gesteinsbildenden Korallen. 2a) Systematische Stellung. Um die Bedeutung der Korallen für die Gesteinsbildung richtig würdigen zu können ist ein Einblick in ihre systematische Stellung und ihren morphologischen Aufbau erforderlich. Dem Tierstamm der Coelenteraten angehörend, nehmen sie in diesem den aus nachfolgender Anordnung ersichtlichen Platz ein:

Tierstamm: **Coelenterata** (Leibeshöhlentiere).
Unterstamm: Cnidaria (Nesseltiere).
Klasse: Anthozoa (Blumentiere).
1. Ordnung: Octocorallia (z. B. Alcyonium, Gorgonia, Pennatula, Tubipora).
2. Ordnung: Hexacorallia (z. B. Fungia, Astraea, Madrepora).

Das Hauptmerkmal der erstgenannten Ordnung sind acht gefiederte Tentakel, die Hexacorallia haben dagegen sechs oder ein Vielfaches dieser Zahl, und zwar ungefiederte Tentakel. Dasselbe Zahlenverhältnis wiederholt sich auch beim inneren Aufbau. Durch die Tätigkeit der Octocorallia entstehen nur unbedeutende Ablagerungen, denn ein großer Teil von ihnen besitzt überhaupt kein zusammenhängendes Kalkskelett, bei anderen (Gorgonien) findet man höchstens ein Achsenskelett aus Hornsubstanz, so daß nur die Orgelkorallen, bei denen die sonst vereinzelten Kalkkörperchen zu förmlichen Röhren verschmolzen sind, durch ihre massigen und manchmal sehr umfangreichen Polypenstöcke wesentlich zum Aufbau der Korallenriffe beitragen. Auch in der zweiten Ordnung besitzen wir in den Actinien skelettlose und

zugleich solitäre Formen, während sämtliche übrigen Vertreter zu den eigentlichen Steinkorallen gehören, von denen nur wenige ein Einzeldasein führen (Fungien), bei den übrigen dagegen sind hunderte, ja viele tausende von Individuen zu einer Tierkolonie vereinigt, bald flach wie ein Teller, bald wie eine Kugel geformt, manchmal zu derben Knollen vereinigt, oder aber auch in zahlreiche schlanke Aeste sich gabelnd.

2b) Morphologie der Steinkorallen. Hatte man früher geglaubt, daß einfach nach und nach der Korallenpolyp der vollständigen Verkalkung anheimfalle, so daß die Struktur des Korallenskelettes nichts als eine Wiederholung des Weichkörpers darstelle, so zeigten spätere Forschungen, daß die Kalkskelette Abscheidungen des Ektoderms darstellen, mit dem Polypen also nur lose verbunden sind, so daß dieser ohne weiteres aus dem Kalkskelett herauspräpariert werden könnte. Vergegenwärtigen wir uns nämlich einen Einzelpolypen, so stellt derselbe in der Hauptsache einen häutigen Schlauch dar, der oben und unten durch eine scheibenförmige Platte

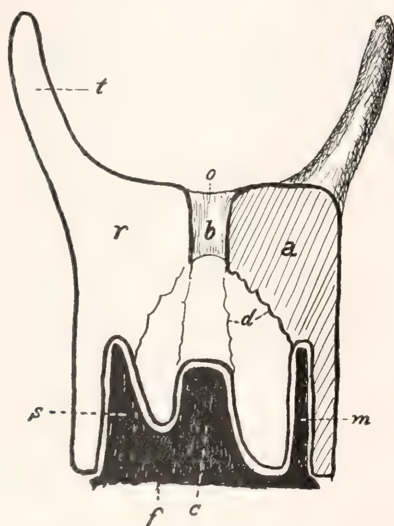


Fig. 1. Schema eines Korallenpolypen. a weiche Scheidewand (Sarkosepte), b Schlundrohr, c Säule (Columella), d Magenfilamente, f Fußplatte, m Mauer (Theca), o Mund, r Radialtasche, s Mauer + Kalkscheidewand (Sklerosepte), t Fühler (Tentakel).

abgeschlossen ist, und welcher nur selten eine Länge bis zu 1 cm erreicht. Die Wandung des Schlauchs nennt man Mauerblatt, die untere Platte Fußscheibe und die obere Abdeckung Mundscheibe. Am Rande derselben stehen die sechs einfachen schlauchförmigen Tentakel oder ein Vielfaches dieser Zahl. In ihrer Mitte trägt die Mundscheibe den ringförmigen Mund, der sich in den Hohlraum (Magen) hinein eine Strecke als sogenanntes Schlundrohr fortsetzt. Die Kalkabscheidung fällt fast ausschließlich der Fußscheibe zu. Nebenstehende schematische Abbildung dürfte diese Abscheidungen in ihrer Verschiedenartigkeit am besten verdeutlichen. Die Fußscheibe sondert nach unten vor allem die ziemlich dicke Fußplatte ab. Weitere Kalkabscheidungen scheinen später nur noch an einzelnen Stellen der Fußscheibe und zwar in vermehrtem Maße zu erfolgen, so daß sich auf der Fußplatte turm-, pfeiler- und kulissenartige Kalkgebilde erheben, die unter sich wieder einen gewissen Zusammenhang zeigen. So bildet sich im Zentrum eine kleine Säule, die Columella, manchmal wird sie von niedrigen Pfeilern, den Pali, kreisförmig umgeben. Die erwähnten Scheidewände ordnen sich radienartig an und werden Sklerosepten genannt, im Gegensatz zu den zwischen ihnen stehenden häutigen Scheidewänden, den Sarkosepten. Der äußere Rand der Fußplatte erhebt sich wallartig und wird Mauer oder Theka genannt. Durch diesen äußeren Ringwall, der aber innerhalb des Mauerblattes liegt, werden die einzelnen Sarkosepten miteinander verbunden. Die Theka kann an ihrer Außenseite noch rippenartige Vorsprünge (Costae) tragen. Zuweilen bildet sich dann auch noch außerhalb des Mauerblattes ein dünner Kelch aus Kalk, der dann mit Epitheka bezeichnet wird.

2c) Geographische Verbreitung. Im Gegensatz zu den einzellebenden Korallen scheinen die riffbildenden Korallen für ihr Gedeihen an eine gewisse Mindesttemperatur des Wassers, nämlich 20° C, gebunden zu sein. Schon aus diesem Umstande ergibt sich, daß sowohl ihre geographische Verbreitung als auch ihr vertikales Vorkommen ein begrenztes ist. Im allgemeinen treten die Riffkorallen nur zwischen den Wendekreisen auf. Allerdings findet man sie im Roten Meer noch unter dem 30. Grad n. Br.; die Bermudasinseln, welche ebenfalls reich an Korallen sind, liegen sogar unter 32 Grad 15 Minuten n. Br., aber auch die südliche Halbkugel weist an der Westküste Australiens solche noch unter dem 29. Grad südlicher Breite auf. Alle diese außergewöhnlichen Vorkommen sind jedoch darauf zurückzuführen, daß durch warme Meeresströmungen die obengenannten Lebensbedingungen ermöglicht sind.

2d) Biologie der Steinkorallen. Ein üppiges Wachstum entfalten die meisten dieser Korallenarten nur bis zu einer Tiefe von 30 bis 40 m, bei ungefähr 60 m Tiefe scheint die Grenze ihres Fortkommens zu liegen, Fundorte bis zu 79 m Tiefe wurden nur ganz vereinzelt festgestellt. Ihr Ge-

deihen ist auch in anderer Hinsicht von ganz bestimmten Faktoren abhängig. Frisches vulkanisches Gestein scheinen sie zu meiden, in der unmittelbaren Nähe tätiger Vulkane sind sie nicht zu finden, schon der Aschenregen derselben schließt ihr Fortkommen aus, auch schlammigen Grund oder sandigen Boden wählen sie nie als Aufenthaltsort, da ersterer, wenn aufgewühlt, die Polypen erstickt, letzterer die zarten Gebilde im Wogengebrande zermalmt. Süßwasser ist Gift für sie, auch in Brackwasser sind sie nur ausnahmsweise anzutreffen. Am liebsten ist ihnen fester, felsiger, womöglich kalkhaltiger Untergrund, sie verschmähen aber auch nicht Telegraphenkabel oder Holzpfosten, selbst Wandungen von Schiffen wählen sie als Ansiedelungsort, viele Arten scheinen Steilabhänge als Aufenthaltsort vorzuziehen.

Die Farbe der Korallenstöcke wechselt je nachdem die Polypen ausgestreckt oder eingezogen sind. Das blendende Weiß, welches die Sammlungsstücke aufweisen, erhalten sie erst nach dem Trocknen an der Sonne. Sonst aber sind alle Farbenschattierungen anzutreffen. Neben dem überwiegenden Ockergelb finden sich rote, blaue und violette Farben. Im Verein mit dem smaragdgrünen Wasser der Korallenzone und im Gegensatz zu dem satten Blau des Ozeans bieten solche Korallenfelder einen unvergleichlichen Anblick.

Die Korallen scheinen in ihrem Wachstum dem Lichte zuzustreben, jedenfalls aber dem offenen Wasser, denn dort liegt ihre Nahrungsquelle, der sich jederzeit hunderte und tausende von fangbereiten Armen entgegenstrecken. Obwohl sich die Polypen auch im hellen Sonnenschein entfalten, scheinen viele erst mit Anbruch der Dunkelheit aus ihren Kalkhüllen hervorzukommen.

Auch die Form der Korallenstöcke ist dem Aufenthaltsort angepaßt. An flachen, ruhigen Stellen trifft man vorwiegend verästelte Formen. Meist stehen dann die Stöcke so dicht, daß durch jeden Tritt Dutzende von Aesten abgebrochen werden; in ihrer Nähe finden sich häufig auch die pilzförmigen Stöcke, von denen manche nahezu Kugelgestalt annehmen und oft ein Gewicht von mehreren Zentnern aufweisen. Auch solche von Schirm- und Tellerform lieben mehr stilles Wasser. In der stärksten Brandung finden sich vorzugsweise die knolligen gedrungenen Formen, dicht aneinandergeschmiegt, so daß sie einen lebenden Schutzwall gegen die Wogen darstellen. Weiter in der Tiefe, wo der Wellenschlag nicht mehr zur Geltung kommt, treten dann wieder



Fig. 2. Korallen von Riff von Bake.

Formen mit baumförmigem Habitus auf. Damit ist jedoch die Formenmannigfaltigkeit der Steinkorallen nicht erschöpft. Schon die deutschen Namen Stern-, Hirn- und Löcherkorallen zeigen, daß ihre oft ganz eigenartige Form ein beliebtes Unterscheidungsmerkmal bildet. Bedenkt man ferner, daß sogar jede Art, je nach Aufenthaltsort und Lebensbedingungen in ihrer äußeren Form beeinflußt wird, so ist es wohl gerechtfertigt zu behaupten, daß kaum ein Stock dem anderen gleicht. Nicht minder groß ist der Gegensatz zwischen den Stöcken mit eingezogenen Polypen und denjenigen, bei welchen die Polypen ausgestreckt und die Tentakel entfaltet sind. Die charakteristische Form ist vollständig verschwunden, wie ein in erhabener Ruhe ausgebreiteter Blumenteppich oder wenn Dünung vorhanden, wie ein wild hin- und herwogendes Aehrenfeld mutet uns jetzt das Korallenfeld an. Leider ist es mit großen Schwierigkeiten verknüpft, selbst inmitten des Korallengebietes sich einen solchen Anblick zu verschaffen. Innerhalb ihres Elementes sind die Korallenstöcke gegen Stoß und Wogenprall ziemlich widerstandsfähig, aber einmal abgestorben und an der Sonne getrocknet werden sie spröde wie Glas.

Durch ihr dichtes Gewirre und durch ihre zahllosen Schlupfwinkel bieten die Korallenfelder für viele Tiere einen günstigen und ständigen Aufenthaltsort. Seerosen von oft unglaublicher Größe und Farbenpracht überziehen abgestorbene Korallenblöcke. Seeigel und Seewalzen liegen meist in träger Ruhe zwischen ihnen, Seesterne und Schnecken aller Art klettern umher. Aalartige Fische und Seeschlangen verbergen sich unter den Blöcken, unzählige kleine Fische, oft von den bizarrsten Formen und in den schönsten Farben suchen bei jeder Gefahr zwischen ihnen Schutz. Zerschlägt man dann einen Korallenblock, so findet man, daß auch in ihrem Innern ein Heer von Bewohnern sich angesiedelt hat, Schnecken und Muscheln haben sich eingebohrt, Würmer aller Art durchziehen den Stock mit feinen Kanälen. Asseln und viele andere Krebse schlüpfen aus den zahlreichen Schlupfwinkeln hervor, eine Lebensgemeinschaft, wie man sie sich mannigfaltiger kaum denken kann, wie man sie aber in nahezu gleicher Zusammensetzung in jedem Korallenriff vorfindet.

Neben Wind und Wogen, die bei jedem Sturme Tausende von Aesten abbrechen und oft zentnerschwere Blöcke entwurzeln, welche dann beim Umherrollen furchtbare Verheerungen unter den zerbrechlichen Gebilden anrichten, haben die Korallenstöcke nur wenige Feinde aufzuweisen. Die Seewalzen begnügen sich mit kleinen abgebrochenen Stücken, die sie ihren langen Darm hindurchwandern lassen, um die geringe organische Substanz auszusaugen, manche Schneckenarten sollen den ausgestreckten Polypen gefährlich werden, vor allem aber gibt es verschiedene Fischarten, darunter namentlich die Lippfische, welche mit ihren starkbewaffneten Kiefern die Aeste losbrechen und sofort zu feinem Sand zermalmen. Noch gefahrbringender ist für sie tiefe Ebbe bei intensiver Sonnenbestrahlung. Obwohl die Korallen die Fähigkeit besitzen, einen zähen Schleim auszusondern, der sie eine Zeitlang vor dem Vertrocknen schützt, findet man hin und wieder doch weite Strecken mit abgestorbenen Korallen vor, die nur durch Austrocknen umgekommen sein können.

Was die Nahrung dieser Korallen anbelangt, so ist das Spiel der Wogen für sie die ergiebigste Nahrungsquelle. Jeder der Tausende von Polypen streckt seine Arme (Tentakel) nach Beute aus und versucht eines der Millionen von Lebewesen, welche Ebbe und Flut über die Korallenfelder dahinführen, zu ergreifen, seien es Einzeller, Larven von Stachelhäutern, kleine Krebse, Fischbrut oder selbst verwesende Fleischteile. Zu Hilfe kommt ihnen dabei ihre Ausrüstung mit Nesselfäden, die durch ihre ätzende Säure derartig kleine Tiere sehr rasch lähmen. Wer aber selbst einmal unfreiwillig sich mit der Wirkung derselben bekannt machen mußte, muß zugeben, daß sie auch für größere Geschöpfe nicht ungefährlich sind.

Wir haben früher schon gehört, daß, wenn der einzelne Polyp eine gewisse Größe erreicht hat und ihm sein Kalkskelett zu enge wird, er sich aus demselben herauszieht und zur ungeschlechtlichen Teilung schreitet. Eine Generation baut sich auf der anderen auf, gleichzeitig jedesmal die Anzahl der Individuen verdoppelnd. Zeigt so das Gesamtwachstum im Jahre auch nur Fortschritte, die nach wenigen Zentimetern zählen, so gibt doch die Menge der Stöcke und eine nicht nur auf Jahrzehnte, sondern auf Jahrhunderte und Jahrtausende sich erstreckende sich gleichbleibende Tätigkeit schließlich Werte, die bei der Umgestaltung unserer Erdoberfläche sehr in die Wagschale fallen müssen. Zu gewissen Perioden setzt aber auch eine geschlechtliche Fortpflanzung ein, bei der jeder Stock Tausende, ja Millionen mikroskopisch kleiner Flimmerlarven entläßt, die durch ihre Menge namentlich in den Lagunen sogar das Wasser trüben. Mögen auch Unzählige den Fischen und anderen Feinden zum Opfer fallen, ebensovielen gelingt es sich auf abgestorbenen Stöcken, an Felsen u. dgl. niederzulassen, um eine neue Kolonie zu gründen. Doch

Wind und Wogen, namentlich aber die Meeresströmungen sorgen dafür, daß diese Larven selbst Hunderte von Meilen weit verfrachtet werden, und so überall die Arten verbreitend, wo irgendwie die Lebensbedingungen günstig sind.

3. Weitere riffbildende Faktoren. Ehe wir zur Betrachtung der Korallenriffe übergehen, müssen wir diejenigen Organismen kurz erwähnen, welche gleichfalls gesteinsbildend auftreten können und deshalb im Verein mit den Korallen, ja sogar allein imstande sind, gewaltige Ablagerungen zu schaffen. Aus dem Pflanzenreiche kommen nur gewisse Kalkalgen (Nulliporen) in Betracht, die namentlich am Rande der Riffe sich vorfinden, der gewöhnlich bei Ebbe trocken liegt, so an Orten noch weitere Bausteine auftragend, wo die Tätigkeit der Korallen ausgeschlossen ist. Im Tierreich tragen neben den Korallen nur noch verschiedene Polypenkorallen (Hydrocorallinen) und gewisse Röhrenwürmer (Serpulen) durch eigene Tätigkeit zum Aufbau der Erdrinde bei, in all den übrigen Tiergruppen bestehen diese Beiträge nur aus abgestorbenen Körpern oder Abfallprodukten. Unter den einzelligen Tieren sind es vor allem die Kammerlinge (Foraminiferen), welche oft in solch unendlicher Menge auf den Meeresgrund niedersinken, daß Ablagerungen von hundert und mehr Metern Mächtigkeit entstehen können. Auch die Radiolarien (Strahltiere) sind erwähnenswert, wenn auch ihre Kieselskelette bei weitem nicht in dieser Zahl sich anhäufen. Eine Durchmusterung der Sandablagerungen auf den Koralleninseln zeigt uns rasch auch die übrigen, ebenfalls ihren Tribut entrichtenden Tiergruppen, oft zwar nur in mikroskopischer Größe, vielfach aber auch in ganz ansehnlichen Stücken. Unter den verschiedenartigsten Trümmern von Stachelhäutern treten namentlich die massigen Stacheln mancher Seeigel hervor, neben winzig kleinen Schneckchen finden wir auch faust- und kopfgroße Stücke und die Muscheln liefern sogar Schalen von mehreren Zentnern Gewicht. Auch die Krebse liefern durch ihre kalkhaltigen Schalen einen ansehnlichen Beitrag. Unter den Wirbeltieren ist die Beteiligung der Fische kaum erwähnenswert, dagegen können die Vögel durch Ablagerung von Guano sehr viel zur Erhöhung von Korallenriffen beitragen. Weitaus die größte Menge des Sandes besteht jedoch aus Korallentrümmern.

4. Der Aufbau der Korallenriffe. 4a) Formen der Korallenriffe. Bald als einzelner Felsen den Meeresspiegel kaum erreichend, bald als meilenlange Barre die größten Inseln umsäumend, oft auch als breite Felsenfläche, die nur zur Ebbezeit trockenfällt, die zuweilen hoch emporragenden Inseln umgürtend oder als einsame Insel nur wenig die Meeresoberfläche überragend, jedoch manchmal auch als gewaltiger Horst über 100 m senkrecht aus dem Meere aufsteigend, schließlich Insel an Insel sich reihend, einen weitausgedehnten, wundersamen Kranz bildend, so verschiedenartig bieten sich uns diese Korallengebilde dar, und damit ist ihre Mannigfaltigkeit bei weitem nicht erschöpft. Was wir hier als scharf gesonderte Einzelbilder erwähnten, finden wir in Wirklichkeit noch auf die mannigfaltigste Art kombiniert, sowie im einzelnen derartig variierend, daß schließlich alle diese Gebilde zusammen eine fast lückenlose Entwickelungsreihe darstellen, die selbst bei dem Laien den Eindruck hinterläßt, daß diese im Grunde so verschiedenartigen Bildungen einen inneren Zusammenhang aufweisen und wohl eines aus dem anderen hervorgegangen ist. Vorderhand müssen wir uns jedoch damit begnügen diejenigen Typen herauszugreifen, die, sogar ehe die Wissenschaft sich mit ihnen beschäftigte, besondere Namen trugen, die dann namentlich durch die Untersuchungen Darwins noch erhöhte Bedeutung erhielten.

Der einfachste Typus wird durch die Saum-, Küsten- oder Strandriffe dargestellt. Wie schon aus dem Namen hervorgeht, schließen sich diese Riffe unmittelbar an das feste Land an, gleicherweise ob dieses korallinischen oder vulkanischen Ursprungs ist. Oft nur wenige Meter breit, erstreckt es sich an anderen Orten selbst über einen Kilometer weit hinaus, obwohl es häufig die Inseln rings umgibt, kann es auf weite Strecken auch vollständig fehlen. Seine Oberfläche fällt während der Ebbezeit meist vollständig trocken, so daß es den Lebewesen der See nur zu vorübergehendem Aufenthalt dienen kann. Deshalb fehlen hier lebende Korallen nahezu vollständig. Der dem Meere zugewandte Rand fällt fast ausnahmslos steil, ja beinahe senkrecht in die Tiefe, so daß schon wenige Meter vom Riffrande entfernt Tiefen von mehreren hundert Metern gemessen werden können. In einer Entfernung von kaum einer Seemeile werden dann gewöhnlich schon einige Tausend Meter Tiefe konstatiert.

Die Kanal-, Damm- oder Barrierenriffe gleichen in ihrer Oberflächengestaltung und ihrem dem Meere zugekehrten Rande völlig den eben geschilderten Strandriffen, aber sie stehen nie in unmittelbarem Zusammenhange mit der von ihnen eingeschlossenen Insel bezw. dem Festlande, welchem sie vorgelagert sind, sondern sind von diesen durch einen an Breite und Tiefe oft sehr variierenden Kanal getrennt. Auch der Abfall des Innenrandes ist nie so steil

wie der des Außenrandes. Hin und wieder sind durch besondere Aufschüttungen oder durch lokale Hebungen auf der Oberfläche des Riffes gesonderte Inseln entstanden, die reichen Pflanzenwuchs tragen können und so kann auch bei Hochwasser der Verlauf des Barrierenriffes leicht festgestellt werden. Das gewaltigste Barrierenriff findet sich an der Nordostküste von Australien. Es hat eine Länge von ca. 1900 km. Die Entfernung vom Festlande schwankt zwischen 38 und 150 km. Der Kanal zwischen Außenriff und Festland zeigt eine mittlere Tiefe von 20 bis 50 m, diese steigert sich jedoch an mehreren Stellen auf über 100 m. Der Verlauf der Barrierenriffe stimmt in weitgehendem Maße mit der dahinterliegenden Küste überein, selbst die Einbuchtungen werden genau kopiert. Von Zeit zu Zeit wird das Barrierenriff jedoch unterbrochen, so daß hierdurch Eingänge geschaffen werden, durch die selbst größere Schiffe passieren können. Gewöhnlich liegen solche Eingänge Flüßmündungen gegenüber.

Die Atolle endlich sind entschieden die auffallendsten Korallengebilde. Wir können sie im Anschluß an die vorhergehenden Schilderungen am besten dadurch kennzeichnen, daß wir sie als Barrierenriffe ansprechen, bei denen die eingeschlossene Insel auf einen unscheinbaren Rest zusammengeschrumpft oder, wie in den meisten Fällen, vollständig verschwunden ist. Aus dem Kanal ist hierdurch eine breite, seeartige Wasserfläche geworden, Lagune genannt. Die Inselbildung auf dem Riffe ist hier meist noch weiter vorgeschritten, so daß gewöhnlich diese Inseln sich perlenartig zu einer grünenden Kette zusammenschließen. Lagunentiefe, Durchbrüche des Riffes, äußerer Abfall des Atollrandes entsprechen ganz den früher erwähnten Verhältnissen bei den Strand- und Barrierenriffen. Es ist eine weitverbreitete Meinung, die durch die üblichen Abbildungen in den Lehrbüchern noch unterstützt wird, daß der Durchmesser eines solchen Atolls höchstens einige Kilometer betrage. Allerdings gibt es Atolle, wo die Lagune nicht einmal einen Kilometer breit ist, aber bei der überwiegenden Zahl ist die Ausdehnung der Lagune wesentlich größer und Durchmesser von 50 und mehr Kilometer sind keine Seltenheit.

4b) Geographische Verbreitung der Korallenriffe. Die Verbreitung der Korallenriffe fällt im allgemeinen mit der Ausbreitung der gesteinsbildenden Korallen zusammen. Hier sollen jedoch vor allem diejenigen Gegenden hervorgehoben werden, wo die verschiedenen Riffbildungen in solcher Ausdehnung auftreten, daß sie dem ganzen Landschaftsbild ihr eigenartiges Gepräge aufdrücken. Sonderbarerweise finden wir im Atlantischen Ozean nur wenige Gebiete, wo die riffbauenden Korallen mit Erfolg tätig waren. Die Bermudasinseln haben wir schon erwähnt und hervorgehoben, daß dort ihre Tätigkeit nur durch den Einfluß des Golfstromes ermöglicht ist. Die ganze Inselgruppe bildet ein großes Atoll, das aber in mancher Beziehung von den übrigen uns bekannten Atollen abweicht. Auch die Riffbildungen Westindiens, wenn auch sehr zahlreich, lassen noch den typischen Charakter vermissen. An der Nordküste von Südamerika finden sich nur Strandriffe. Im Mündungsgebiet des Amazonenstromes vermißt man jegliche Korallenbildungen. Auch an der ganzen Küste Brasiliens trifft man nur kümmerliche Korallenriffe, die auffallend arm an Korallenarten sind. Etwas reichlicher, zugleich aber auch eigenartiger sind einige vorgelagerte Inselgruppen mit Korallenbildungen ausgestattet. Auf Fernando Noronha kann man die letzten Korallenriffe konstatieren, alle die mehr zentral gelegenen Inselgruppen wie St. Paul, Capverden, Canaren, Madeira und selbstverständlich auch die Azoren sind gänzlich frei davon. An der ganzen Westküste Afrikas sind überhaupt keine gesteinsbildenden Korallen anzutreffen.

Im Indischen Ozean ist, wie schon erwähnt, das Rote Meer reich an Korallenriffen, aber dieselben sind eigentlich alle als Strandriffe anzusprechen, auch im Persischen Meerbusen treffen wir nur diese Art von Korallenbildungen an. An der Ostküste von Afrika findet sich eine nahezu ununterbrochene Kette von Strandriffen, sogar auf dem Festlande selbst sind stellenweise ziemlich ausgedehnte Schichten von gehobenem Korallenkalk zu konstatieren, auch mehrere der Küste vorgelagerte Inseln bestehen vollständig aus Korallenkalk. Bei der Insel Madagaskar sind schon Uebergänge von Strand- zu Barrierenriffen vorhanden, die uns dann auf den Comoren in ganz ausgesprochener Weise entgegentreten. Auch auf den Amiranten und Seychellen findet man wenigstens Strandriffe. Das Providenciariff, die Farquharinseln und die Aldabrainseln stellen dagegen atollförmige Gebilde dar. Inmitten des Indischen Ozeans, wohl als Ueberreste der früheren Landbrücke zwischen Afrika und Vorderindien, treten uns in den Mascarenen, den Saya de Malha-Bänken, dem Chagosarchipel, den Malediven und Lakkadiven vor allem Atollbildungen in den mannigfaltigsten Gestalten entgegen. Mit Ausnahme von Ceylon und der gegenüberliegenden Südspitze von Vorderindien finden wir sonderbarerweise sowohl an dieser Halbinsel als auch an der Westseite von Hinterindien keinerlei Riffbildungen. Bekannte und viel untersuchte Koralleninseln

sind sodann inmitten des Ozeans Keelingatoll und Christmasisland. Die sehr weit südlich gelegenen Abrolhosinseln an der Westküste von Australien haben wir schon als äußersten Vorposten der Korallentätigkeit genannt. Am Westrand des Indischen Ozeans und schon überleitend zu dem Malayischen Archipel weisen die Andamanen und Nikobaren Strandriffe auf. Auch die Halbinsel Malakka, ferner Sumatra, Java und Borneo zeigen ebenfalls nur Strandriffe, sind sogar stellenweise gänzlich frei von Riffen. Das gleiche gilt von Celebes. In den Philippinen finden sich neben Strandriffen auch atollähnliche Bildungen, besonders auffallend sind aber die gehobenen Korallenbildungen dieser Inselgruppe, die selbst noch in Höhen von 1200 bis 1400 Metern anzutreffen sein sollen. Im Chinesischen Meer nehmen namentlich die untergetauchten Korallenbildungen unser Interesse in Anspruch, wie sie uns in der Tizardbank, in der Macclesfieldbank und auch unter den Paracelinseln entgegentreten.

Was nun den Stillen Ozean anbelangt, so sind in jeder der zahlreichen Inselgruppen der Südsee korallinische Gebilde anzutreffen. Hier ist aber auch die Stätte, wo sich heutzutage noch vulkanische Kräfte und Korallentätigkeit um die Herrschaft streiten, hier ist der klassische Boden, wo die Tätigkeit beider in ihrem Schaffen und Wirken am besten beobachtet werden kann. Strand- und Barrierenriffe, aber auch Atolle sind oft in einer Inselgruppe gleichzeitig vorhanden. Es würde deshalb zu weit führen, all die einzelnen Vorkommen hier aufzuführen, doch wird sich später noch Gelegenheit geben, auf die eine oder andere Inselgruppe genauer zurückzukommen. Auffallend arm sind dagegen wieder die Küsten des amerikanischen Kontinents. In Zentralamerika finden sich nur einige spärliche Riffe, die Küsten Südamerikas sind wegen der dort herrschenden kalten Strömungen sogar gänzlich frei von Korallenbildungen.

4c) Geophysikalische Betrachtungen. Um den nachfolgenden historischen Rückblick genügend würdigen zu können, müssen wir uns zuerst mit all den geophysikalischen Vorgängen vertraut machen, die schon bei dem Werden und Vergehen früherer Erdperioden ausschlaggebend waren, und die ohne Zweifel auch bei der Entstehung der einzelnen Korallenbildungen eine bedeutsame Rolle gespielt haben. Es handelt sich vor allem um Hebungen und Senkungen der Erdrinde, die einesteils ganz unmerklich und äußerst langsam vor sich gehen, anderenteils aber auch katastrophenartig mit augenfälliger Wirkung einsetzen können. Gewöhnlich wird den ersteren gerade in bezug auf Korallenriffbildungen eine größere Bedeutung beigemessen, ob mit Recht, ist eine später zu untersuchende Frage. Bei jahrhunderte-, ja jahrtausendelanger, gleichartig gerichteter Wirkung summieren sich die minimalen Veränderungen schließlich zu ganz beträchtlichen Werten. In ihrer Wirkung gleichwertige Niveauverschiebungen könnten auch durch Steigen oder Fallen des Meeresspiegels erreicht werden, eine Möglichkeit, die bei engbegrenzten Mittelmeeren nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Bei der Untersuchung unserer Frage können wir uns jedoch damit begnügen, von positiven oder negativen Verschiebungen zu sprechen, in dem Sinne, daß unter positiven Verschiebungen entweder Hebung des Meeresspiegels oder entsprechende Senkung des festen Landes verstanden ist. Der Effekt wäre also der, daß der Wasserspiegel scheinbar oder wirklich am festen Lande, seien es Inseln oder Ränder von Festländern, emporsteigt. Eine negative Bewegung wird entsprechend durch Senkung des Meeresspiegels oder durch Hebung der Landmassen erreicht. Für unser Auge dokumentiert sich eine solche immer dadurch, daß das Wasser früher überflutete oder bespülte Landpartien freigibt, wodurch eine ständige Trockenlegung derselben erreicht wird. Werden von einer solchen Bewegung größere Gebiete in Mitleidenschaft gezogen, so redet man von Hebungsgebieten bezw. Senkungsfeldern. Es dürfte außer Zweifel stehen, daß z. B. früher die Ostküste von Afrika durch eine Landbrücke mit Indien verbunden war. Auch große Gebiete der Südsee bildeten wohl ehemals mit Australien einen gemeinsamen Kontinent. Ebenso war durch die Molukken eine zusammenhängende Landbrücke mit dem asiatischen Festlande geschaffen. Alle diese jetzt fehlenden Gebiete müssen versunken sein. Gerade in diesen Gebieten haben wir es jetzt mit Korallenbildungen zu tun, so daß ein Zusammenhang beider Vorgänge sehr naheliegend ist. Als nahezu gleichwertiger Faktor dürfte der Vulkanismus in Betracht kommen. Kaum ein Jahr vergeht, daß nicht von einer Inselgruppe des Stillen Ozeans gemeldet wird, eine neue Insel sei aufgetaucht oder eine andere plötzlich wieder in den Fluten verschwunden. Sodann gibt es dort Erdbebengebiete, in denen keine Woche vergeht, in welcher nicht heftige Erdstöße zu verzeichnen wären, wo kilometerlange Strecken plötzlich ins Meer versinken, wo andererseits aber auch, was seither im Schoße des Meeres geschlummert, plötzlich weit über den Wasserspiegel emporgehoben wird. Schließlich haben wir hier ein Gebiet der Gegensätze, wie es krasser kaum sonstwo konstatiert werden kann. Hier ist das Gebiet der Gräben, wie der technische Ausdruck

für diese rinnenartigen Vertiefungen des Meeresbodens lautet, die in ihrer Gesamtheit 7 bis 8000 m unter der Meeresoberfläche liegen, daneben finden sich aber gleichzeitig in denselben Gebieten Berge von über 4000 m Höhe. Als vorzugsweise zerstörende Kräfte müßten noch die oft schrecklich wütenden Orkane und die ungestüme Brandung genannt werden.

4d) Historischer Rückblick. Von den verschiedenartigen Korallenriffbildungen haben eigentlich von jeher nur die Atolle sowohl das Interesse der Seefahrer, wie auch der Forscher erweckt. Ueber ihre Entstehung sind die verschiedenartigsten Bildungsmöglichkeiten erörtert und vertreten worden, und es muß leider konstatiert werden, daß auch heute der Streit hierüber noch keineswegs entschieden ist. Schon die ersten Seefahrer, welche den Stillen Ozean durchquerten, haben nicht nur eine Anzahl tätiger Vulkane wahrgenommen, sondern ihr Interesse wurde vielleicht noch mehr von den Atollen, diesen einzigartigen Gebilden, gefesselt. Es war sehr naheliegend, daß zuerst allgemein die Anschauung zur Geltung gelangte, daß die Atolle sich auf den Rändern erloschener Krater aufbauen. Chamisso und Eschscholtz, Teilnehmer an der zweiten Reise Kotzebues (1815 bis 1818), beschäftigten sich auch mit diesem Problem und letzterer vertrat die neue Ansicht, daß die Ringform der Atolle dadurch entstehe, daß die Korallen an den äußeren, dem Meere zu gelegenen Teilen eines Riffes bedeutend rascher wachsen, als in den Innenpartien. Die Richtigkeit dieser Theorie haben wir schon früher dargetan, aber es wird ihr niemals die universelle Bedeutung zukommen, welche ihr ihre ersten Verteidiger beilegten, da sich die weitere damalige Annahme, daß die Korallen imstande seien, selbst aus Tiefen von 2000 m bis an die Oberfläche zu bauen, rasch als unhaltbar erwiesen hat. Zudem könnte eine derartige Bildungsweise nur von Plateaus aus vor sich gehen, während kegelförmige Berge als Ausgangspunkt ausgeschlossen wären. 1842 erschien das Werk Darwins Ueber den Bau und die Verbreitung der Korallenriffe. Die hierin aufgestellten Theorien beruhten einesteils auf den reichen Erfahrungen, die Darwin auf seiner Weltreise sammeln konnte, anderenteils aber auch auf einem gründlichen Studium des gesamten einschlägigen Materials. Die sogenannte Kratertheorie sucht Darwin dadurch zu widerlegen, daß er es als undenkbar erklärt, daß so viele und zugleich alle in gleicher Höhe sich befindlichen Krater in den Korallengebieten vorhanden sein sollten, ebenso sei es ausgeschlossen, daß sich im Indischen und Stillen Ozean genügend geeignete Plateaus finden könnten, auf denen sich die Atolle nach der Theorie von Eschscholtz aufbauen würden.

Das Hauptverdienst Darwins besteht nun darin, daß er zuerst die Lebensbedingungen der Steinkorallen feststellte, ferner zur Prüfung dieses Problems alle Ergebnisse der geologischen Forschung heranzog, um dann erst auf dieser Grundlage seine Theorien aufzubauen. Das überraschende und überzeugende seiner Lehre liegt jedoch in dem Ergebnis, daß durch seine Theorie es ermöglicht wird, nicht nur die Entstehung der Atolle aufzuklären, sondern auch das Zustandekommen der Strand- und Barrierenriffe darzulegen, mit dem Schlußresultat, daß alle drei Riffarten Glieder einer Kette sind, von denen die Atolle das Endglied darstellen. Seine früher schon erwähnten Grundgedanken sind folgende:

1. Die Korallen sind nur imstande aus einer durchschnittlichen Tiefe von 40 bis 50 m nach aufwärts zu bauen und nur bei einer Wassertemperatur von mindestens 20° C lebensfähig.

2. Ueberall auf unserer Erde, insbesondere auch in den Korallengebieten finden langsame, aber stetige Hebungen und Senkungen statt.

3. Das Wachstum der Korallen ist an den Außenpartien eines Riffes ein rascheres und üppigeres als auf den Innenpartien.

Aus (1) folgt, daß zur Ansiedelung der Korallen entweder untergetauchte Partien in entsprechender Tiefe vorhanden sein müssen oder daß sich die Korallen am Fuße von Inseln bis zu oben genannter Tiefe ansiedeln. In der überwiegenden Zahl der Fälle wird es sich um eine feste, felsige Unterlage handeln, da sich z. B. inmitten des Stillen Ozeans geeignete Sedimentbänke kaum gebildet haben dürften. Dagegen glaubt Darwin, daß die zahlreichen Vulkaninseln in den Korallengebieten von jeher die günstigste Gelegenheit zur Ansiedelung geboten haben. Am besten folgen wir den Gedankengängen Darwins an einem einfachen Beispiel.

Wir nehmen als Ausgangspunkt eine der Vulkaninseln, wie sie in der Südsee in großer Zahl angetroffen werden. Die vulkanische Tätigkeit ist vielleicht erst seit Menschengedenken erloschen, immerhin Zeit genug, um die Ansiedelung der Korallen zu ermöglichen. Nehmen wir an, daß seit dem Erlöschen gleichzeitig auch eine Ruheperiode geherrscht hat, die so lange andauern möge, bis sich die Korallen von einer Tiefe von ca. 50 m bis an die Oberfläche aufgebaut haben. Damit ist dasjenige Stadium erreicht, welches in unserer Skizze durch I bezeichnet ist. Es ist ein Zustand, in dem sich gegenwärtig Hunderte von Inseln in der Südsee

befinden: Ein vulkanischer Kern, umgeben von einem Strandriff, mit all den Eigenschaften, die wir früher schon geschildert haben. Nunmehr wird unsere Insel in ein Senkungsfeld einbezogen, d. h. sie und ihre weitere Umgebung unterliegen einer positiven Verschiebung. Während bisher den Korallen ein Weiterwachsen nach oben unmöglich war, kann dieses nunmehr wieder ungestört vor sich gehen. Je weiter der Berg in die Tiefe sinkt, je ausgedehnter wird die Fläche, je stärker die Mächtigkeit des Riffs. In der Nahrungszufuhr werden aber die Innenpartien immer mehr benachteiligt, wie dies auch Darwin in seinem dritten aufgeführten Grundgedanken zum Ausdruck gebracht hat. Die Außenwand des Riffes steigt nahezu senkrecht in die Höhe, gleichzeitig schreitet hier das Wachstum bedeutend rascher vorwärts als in den dem Lande zugekehrten Partien. Wenn das Außenriff den Wasserspiegel wieder erreicht hat, sind die inneren Partien vielleicht noch um 30 bis 40 m zurück. Das in unserer Skizze mit II bezeichnete Stadium liegt nunmehr vor. Vergegenwärtigen wir uns unsere früher gegebenen Definitionen, so ergibt sich, daß wir jetzt ein typisches Barrierenriff vor uns haben, das von dem noch hervorragenden Teil der Vulkaninsel nunmehr vielleicht durch einen kilometerbreiten Kanal getrennt ist. Aber die Senkungsperiode ist immer noch nicht beendet. Schon ist die letzte Spitze des Vulkans im Meere untergetaucht, aber Jahrhunderte, ja wohl Jahrtausende müssen noch vergehen, bis endlich auch das dritte Stadium erreicht ist, das wir in unseren früheren Erläuterungen als Atoll bezeichnet haben. Nunmehr muß aber auch die Senkungsperiode zum Stillstand gekommen sein, so daß dem Meere Gelegenheit gegeben ist, an manchen Stellen des Riffs soviel Geröll, Sand und anderes Material anzuhäufen, daß darauf Pflanzen festen Fuß fassen können, bis sich schließlich eine grünende Insel an die andere reiht. Aus dem Kanal ist eine 50 bis 60 m tiefe Lagune geworden.

Nunmehr bleibt noch zu erklären, warum sich sowohl in den Barrierenriffen als auch in den Atollen Lücken befinden, durch die selbst größere Schiffe passieren können. Sobald die Insel vulkanischen Charakters ist, so daß das Regenwasser nicht versickern kann, werden sich Bäche und Flüsse bilden. Durch deren Erosion werden Täler geschaffen, so daß bald dem Wasser ein konstanter Weg gewiesen wird. Wir haben gehört, daß ein Fortkommen der Korallen in süßem Wasser ausgeschlossen ist, weshalb schon in dem Strandriff entsprechende Lücken ausgespart bleiben. Die Wirkung des Süßwassers wird sich auch noch bei Bildung des Barrierenriffs fühlbar machen und später tragen Ebbe und Flut durch stete Benützung dieser Passagen dafür Sorge, daß dieselben nicht mehr geschlossen werden. Was wir hier an einem einzelnen Berge demonstriert haben, dürfte sich in gleicher Weise auch an ganzen Gebirgsstöcken abspielen.

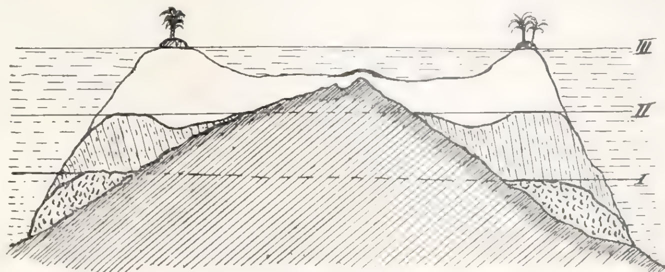


Fig. 3. Schema der Entstehung eines Korallenriffs.

Die Erklärungsversuche Darwins waren so überraschend, seine Folgerungen so logisch und gleichzeitig so überzeugend, daß diese Theorie bald überall Anerkennung fand, und daß es lange Zeit keinem Forscher einfiel, an diesem wohlfundierten und gut durchdachten Gebäude zu rütteln.

Auch Dana stellte sich in seinem 1849 erschienenen Werk vollkommen auf die Seite Darwins, dessen Untersuchungen teils bestätigend, teils ergänzend. Aber bald mehrten sich Veröffentlichungen, in denen die Theorie Darwins entweder vollständig verworfen oder ihr wenigstens jede allgemeine Bedeutung abgesprochen wurde. Diesen Gegnern Darwins ist meist gemeinsam, daß sie sich auf Spezialforschungen auf eng begrenztem Gebiete stützen. Für die Bildung der von ihnen untersuchten Riffe mag wohl die von ihnen vertretene Ansicht zutreffen, aber wenn sie glauben, daß Darwins Theorie keine universelle Bedeutung zukomme, so dürfte dies bei den von ihnen vertretenen Ansichten in noch erhöhterem Maße der Fall sein. Zudem ist es keinem von ihnen gelungen auf Grund ihres Beweismaterials einen genetischen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Riffarten herzustellen, sie begnügten sich vielmehr damit, die Entstehung der Atolle aufzuklären. Als erster Gegner trat 1868 Semper auf den Plan, der Gelegenheit gehabt hatte auf den Palauinseln gründliche Studien über Korallenriffe zu machen. Er kommt auf Grund derselben zu der An-

sicht, daß bei Bildung der Riffe den Strömungen eine hervorragende Bedeutung beizumessen ist. Die Berechtigung dieser Idee muß ohne weiteres zugestanden werden, wenn auch nur eine beschränkte Anzahl von Riffen ihre Gestalt solchen Einflüssen zu verdanken haben wird. 1869 veröffentlichte Rein seine Untersuchungen über die Bermudasriffe. Auch er verwirft die Theorie Darwins und glaubt als Unterlage der dortigen Riffbildungen Sedimentbänke feststellen zu können, deren Bildung allerdings infolge der Nähe der Festlandsküste sehr leicht möglich gewesen wäre. Bei den meisten Koralleninseln ist aber gerade dieser Faktor ohne weiteres ausgeschlossen. Murray der als Teilnehmer an der Challenger-Expedition reichlich Gelegenheit hatte Korallenriffe zu studieren, verwirft die Senkungstheorie Darwins vollständig (1881). Als Grundlage für die Atollbildung glaubt er durch Abrasion abgetragene Vulkanberge oder durch Ablagerung anorganischer Stoffe erhöhte unterseeische Bergrücken feststellen zu können. Die Lagunen denkt er sich durch die lösende Wirkung des Wassers entstanden, vorderhand alles Hypothesen, die noch schwieriger zu beweisen sein dürften als die Senkungstheorie Darwins. Die 1887 von Guppy aufgestellte Theorie ist eigentlich nur eine Modifikation der vorigen. Seiner Ansicht nach entstehen die Atolle schon in der Tiefe in ihrer typischen Form, um dann in einer allgemeinen Hebungsperiode an die Oberfläche des Meeres zu gelangen. 1890 unterzog sich Langenbeck der dankenswerten Aufgabe all die verschiedenen Theorien zusammenzustellen und kritisch zu prüfen. Er wird zu einem beredten Verteidiger der Darwinschen Ansichten, ohne aber durch seine Ausführungen spätere Forscher wie Agassiz und Voeltzkow überzeugen zu können. Auch Bohrungen, welche 1896 mit Erfolg auf dem Atoll Funafuti in der Südsee vorgenommen wurden, vermochten keine endgültige Klärung herbeizuführen. Agassiz war schon zurzeit seiner Untersuchungen in den amerikanischen Küstengewässern ein Gegner Darwins. Seine Forschungen in der Südsee, insbesondere auf den Fidschiinseln, bestärkten ihn nur noch in seinem Standpunkte. Er nimmt (1899) als Grundstock aller Koralleninseln tertiäre Kalkablagerungen an und bewertet speziell die aufbauende Tätigkeit der Korallen sehr gering. Sonst nähert er sich ziemlich dem Standpunkte von Murray. Die Resultate, welche Voeltzkow durch seine Untersuchungen einer Reihe von Inseln im westlichen Indischen Ozean erzielte, stimmen in vieler Beziehung mit den Anschauungen von Agassiz überein, nur dass Voeltzkow konstatiert, daß die Unterlage der Koralleninseln durch die Ablagerungen mikroskopisch kleiner Lebewesen entstanden sind.

4e) Gegenwärtiger Stand der Forschung. Was nun den heutigen Stand unserer Frage anbelangt, so müssen wir die Entstehung der Korallenriffe leider noch in mancher Beziehung als ungeklärt bezeichnen. Trotz der zahlreichen wertvollen Untersuchungen muß man doch mit Agassiz übereinstimmen, wenn derselbe schreibt, daß durch all diese neueren Untersuchungen nur die Zahl der zu lösenden Fragen vermehrt worden sei.

Jedenfalls ist unter allen Untersuchungen den Forschungen Darwins die weitaus größte Bedeutung beizumessen. Seine Theorie stellt immer noch die natürlichste und einleuchtendste Entstehungsgeschichte dieser seltsamen Gebilde dar. Eine Reihe von Faktoren können nur auf Grund seiner Voraussetzungen befriedigend aufgeklärt werden. Auf der anderen Seite ist nicht zu verkennen, daß trotz der späteren Untersuchungen eine große Zahl von Fragen kaum in das Gebiet der Erwägungen gezogen werden konnte, da die Forschungen zu lückenhaft sind, ein Umstand, der sich durch die Abgelegenheit der wichtigsten Korallengebiete, ihre schwere Zugänglichkeit und sonstige unzählige Hindernisse leicht erklären läßt. Man wird nicht eher damit rechnen dürfen, eine endgültige Klärung zu erlangen als bis vor allem ein eingehendes Studium der zahlreichen gehobenen Koralleninseln durch Kartographierung, petrographische Untersuchungen, Bohrungen u. dgl. stattgefunden hat, da gerade hier sicherlich noch ein enormes Beweismaterial verborgen liegt. Einer ähnlichen Klärung bedürfen die Tiefenverhältnisse der Korallenmeere, wenn auch durch die zahlreichen Lotungen der Tiefseeexpeditionen und der Kriegsschiffe der dort interessierten Staaten schon ein vielversprechender Anfang gemacht worden ist. Es warten unserer also noch eine Reihe von Aufgaben, die ebenso dankbar als interessant sind, die aber nur gelöst werden können, wenn dieses Gebiet von vielen, jedoch nach gemeinsamem Plane, wieder in Angriff genommen wird.

Literatur. ***A. Agassiz,*** *The Coral Reefs of the Tropical Pacific. Cambridge, Maß. 1903.* — ***J. D. Dana,*** *Corals and coral-islands. New York 1874.* — ***Ch. Darwin,*** *The structure and distribution of coral-reefs. London 1842.* — ***H. B. Guppy,*** *The Solomon Islands. London 1887.* — ***A. Krämer,*** *Ueber den Bau der Koralleninseln. Leipzig 1894.* — ***R. Langenbeck,*** *Die Theorien über die Entstehung der Koralleninseln und Korallenriffe. Leipzig 1890.* — ***W. May,*** *Korallen und andere gesteinsbildende Tiere. Leipzig 1909.* — ***C. E. Meinicke,***

Die Inseln des Stillen Ozeans. 1875. — **J. J. Rein,** *Die Bermudasinseln und ihre Korallen. Berlin 1881.* — **Saville-Kent,** *The Great Barrier Reef of Australia. London 1893.* — **K. Semper,** *Die Palau-Inseln. Leipzig 1873.* — **Derselbe,** *Die natürlichen Existenzbedingungen der Tiere. Leipzig 1880.* — **A. Voeltzkow,** *Ueber Coccolithen und Rhabdolithen. Frankfurt a. M. 1901.* — **J. Walther,** *Lithogenesis der Gegenwart.* — **Derselbe,** *Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. Jena 1894.*

E. Wolf.

Körperformen des Menschen.

Anthropologisch.

1. Größe und Proportionen des Körpers und einzelner Teile: a) Körpergröße; b) Wachstum; c) Körpergewicht; d) Proportionen; e) Kopfmaße. 2. Formverhältnisse des Körpers und einzelner Teile: a) Gesamtkörper: Kind, Erwachsener, Geschlechtsunterschiede, Senescenz, Individualunterschiede; b) Einzelne Teile: Kopf, Rumpf, weibliche Brust, Extremitäten; c) Künstliche Deformierung. 3. Technik: metrische und reproduzierende.

Die Darstellung der „Rassenmorphologie" (s. Bd. VIII S. 106) stellt gewöhnlich neben die Besprechung der einzelnen Organsysteme als zusammenhängendes Kapitel die Untersuchung von Körpergröße, Wachstum, Proportionen, aber auch allgemeiner äußerer Formverhältnisse des Körpers wie Verteilung des Fettpolsters, Physiognomie usw. Martin (1914) faßt all das unter die Bezeichnung „Somatologie" zusammen, wobei er die Untersuchung des Haares, der Haut- und Augenfarbe einschließt, also alles, was der Anthropologie am Lebenden anatomisch feststellen kann. Hier muß sich die Darstellung auf die wesentlichsten Punkte beschränken und kann nur anführen, was in den Artikeln „Rassenmorphologie" (Bd. VIII S. 106), „Schädellehre und Skelettlehre" (Bd. VIII S. 836), „Haar" Bd. V S. 167) und „Haut" (Bd. V S. 208) keinen Platz fand.

1. Größe und Proportionen des Körpers und einzelner Teile. 1a) Die Körpergröße bestimmt man (Anthropometer s. unten) als die Entfernung des höchsten Scheitelpunktes vom Boden bei möglichst gerader Körperhaltung. Messungen im Liegen und solche an der Leiche ergeben andere Resultate. Mit „Körpergröße" einer Rasse meint man die durchschnittliche Größe erwachsener, jugendlicher Männer und Frauen. (Wachstum s. unten). Im Alter nimmt durch Schrumpfung der Zwischenwirbelscheiben, Verstärkung der Wirbelsäulenkrümmungen, Veränderung der Schenkelknochen die Körpergröße ab (um etwa 3% nach Martin). Daß nach längerer aufrechter Körperhaltung (abends) der Körper kleiner ist (etwa 30 mm) als nach Ruhe (morgens) ist bekannt. Der Körper der Frau ist bei allen Rassen kleiner als der des Mannes, um 10 bis 12 cm oder rund 7% (Martin).

Man unterscheidet nach Martin: Zwergwuchs unter 129,9 cm; sehr kleine 130 bis 149,9 cm; kleine 150 bis 159,9 cm, untermittelgroß 160 bis 163,9 cm; mittelgroß 164 bis 166,9 cm — der Mittelwert der Gesamtmenschheit ist 165 cm — übermittelgroß 167 bis 169,9 cm; groß 170 bis 179,9 cm; sehr groß 180 bis 199,9 cm und Riesenwuchs 200 und darüber, wobei es sich um Größen des Mannes handelt; die Frau würde bis 120,9 als zwergwüchsig, bei 153 bis 155,9 als mittelgroß, von 159 an als groß bezeichnet werden, bei einem Gesamtmittel von 154 cm. Körpergrößen, die die angegebenen Grenzen überschreiten, sind pathologisch; pathologische Zwerge sind bis zu 78 cm Körpergröße herab, Riesen bis zu 283 cm hinauf beobachtet worden (s. Martin).

Die rassenmäßige Verteilung der Körpergrößen ist sehr unregelmäßig, überall kommen kleinere neben größeren Rassen vor; die kleinsten Europäer sind die Lappen (männlicher Durchschnitt 152,3 cm), die größten die Schotten (174,6); Franzosen messen im Mittel 165,1 cm, Süddeutsche 166 bis 167, Holländer 168,5, Engländer 172,8 cm (vgl. die Karte Bd. VIII S. 99). Japaner, sehr viele mongolische Völker, viele südamerikanische Waldindianer, Eskimo, Hottentotten sind klein, Neger, Australier, nordamerikanische Indianer, Patagonier, Feuerländer groß. Gruppen mit männlichem Mittelwert unter 150 cm nennt man Pygmäen. Solche sind in Zentral- und Südafrika (im Seengebiet, Kongo, dann Buschmänner), auf den Andamanen, Philippinen und wahrscheinlich im Innern Neuguineas. Ihnen schließen sich solche an, die fast Pygmaen sind, oft Pygmoide genannt (Wedda auf Ceylon usw. vgl. Bd. VIII S. 103; sehr kleinwüchsige Stämme in Afrika).

Ein Nachweis prähistorischer Pygmaen in Europa, die Kollmann annimmt, ist wohl als nicht erbracht anzusehen (vgl. Bd. I S. 479). Man kann allerdings aus der Größe einzelner Extremitätenknochen die Körpergröße bestimmen, aber das hat nur für Durchschnitte Geltung (die individuellen Differenzen sind sehr groß — auf Einzelheiten der Berechnung kann nicht eingegangen werden, s. Manouvrier Mém. Soc. d'Anthr. 1892).

Neben der rassenmäßigen Erblichkeit der Körpergröße muß man deren individuelle Beeinflußbarkeit beachten. Die Ernährungs-

verhältnisse in der Wachstumsperiode spielen da eine beträchtliche fördernde oder hemmende Rolle, ohne übrigens jenen Charakter auslöschen oder ganz verdecken zu können. Man weiß heute, daß Drüsensekrete (Keimdrüse, Hypophyse, Thymus) das Wachstum regulieren und sie scheinen ihrerseits z. T. stark beeinflußbar durch bestimmte Stoffe von Nahrung und Wasser. Mit der Ernährung steht wohl die nachweisbare Zunahme der Körpergröße in Europa im Laufe der letzten paar Dezennien im Zusammenhang (2 bis 4 cm); ebenso erklärt sich ein Kleinersein armer Schulkinder und sozial unterer Bevölkerungsklassen gegen Reiche.

1b) Wachstum. Bezüglich des Wachstums vor der Geburt kann hier nur angegeben werden, daß es ein recht ungleich rasches ist, was mit den eigentümlichen Entwickelungsvorgängen zusammenhängt, die die einzelnen Organe sich sehr ungleich rasch ausbilden lassen. Der Neugeborene ist in Europa durchschnittlich 50 cm lang (Mädchen 49 cm). Das Wachstum des jugendlichen Körpers ist aber auch fernerhin ein sehr ungleichschnelles, aber bei beiden Geschlechtern und allen Rassen im Prinzip gleich. Man kann (nach Bartels und Stratz) eine Periode raschen Wachstums unterscheiden, die bis zum 5 bis 6 Jahre dauert (erste „Streckung", nach vorhergehender „Fülle"), dann kommt eine solche langsameren Wachstums („zweite Fülle"), in der der Körper dafür runder, voller wird; sie dauert bei Knaben bis zum 10. bis 12., bei Mädchen 10. Jahre. Nun erfolgt wieder ein rascheres Wachsen („zweite Streckung"), die bei Knaben bis zum 16. bis 18., beim Mädchen 14. bis 15. Jahre dauert. Dieses Wachsen setzte also beim Mädchen etwas früher ein, als beim Knaben, so daß 11 bis 14 jährige Mädchen größer sind als gleichalte Knaben, um nachher von diesen wieder überholt zu werden. In dieser Wachstumsperiode wachsen die einzelnen Körperabschnitte (Rumpf-Extremitäten) sehr ungleich, die Körperkräfte sind dabei sehr in Anspruch genommen, was beides sich in der Haltung der Individuen oft stark ausprägt (sogenannte Flegeljahre). Dann folgt wieder, bis zum 25. Jahre beim Jüngling, bis zum 18. bis 20. bei der Jungfrau eine Periode verlangsamten Wachstums (Reife) bis dieses zur angegebenen Zeit allmählich ganz stillsteht. Am Ende der vorhergehenden starken Wachstumsperiode tritt die geschlechtliche Reife ein (s. Bd. 8 S. 119). Die Rassenverschiedenheit zeigt sich im Wachstum darin, daß die Individuen großwüchsiger Rassen von Anfang an etwas größer sind, dann aber den Wachstumsabschluß etwas weiter hinausschieben, also etwas länger wachsen.

1c) Körpergewicht. Infolge der sehr starken individuellen Schwankungen ist das Körpergewicht anthrologisch von sehr geringer Bedeutung. Der erwachsene Europäer wiegt im Mittel 65 kg, die Frau 52 kg. Die Schwankungen sind vor allem durch die Verschiedenheit des Fettpolsters bedingt (s. unten). Da auch die Körpergröße von Einfluß ist, muß bei normalem Ernährungszustand ein bestimmtes Verhältnis zwischen Gewicht und Körpergröße bestehen. Einen „Index der Körperfülle" berechnet man (nach Rohrer 1908) indem man das 100 fache Körpergewicht (Gramm) durch die 3. Potenz der Körpergröße (Zentimeter) teilt. Der Index beträgt beim Europäer 1,3 bis 1,4, bei der Frau etwas mehr (1,4 bis 1,7), bei den meisten primitiven Gruppen weniger. Auch ein Konstitutionsindex wird oft berechnet, indem man (rein empirisch gewonnen) von der Körpergröße (Zentimeter) die Summe von Brustumfang und Gewicht (in Kilo) abzieht; die Differenz unter 10 entspricht sehr kräftiger, die von 11 bis 15 starker, bei 21 bis 25 mittelmäßiger, dann schwächlicher, bei 31 bis 35 sehr schwächlicher, dann schlechter Konstitution. Der Index hat bei militärischen Tauglichkeitsuntersuchungen seine Bedeutung (vgl. Simon Arch. f. soz. Hyg. 1912).

1d) Proportionen. Neben der Körpergröße interessiert anthropologisch und wird wie jene durch Messung festgestellt (s. unten) die Größe der einzelnen Körperabschnitte; ihr gegenseitiges Verhältnis wird als Proportionen des Körpers bezeichnet. Ein Schema, das die Körperabschnitte im Maßstab eines bestimmten Körperteils angibt, heißt Modulus; so kann man sagen, die Körpergröße des erwachsenen Europäers beträgt 7½ Kopfhöhen, die Schulterbreite usw. je bestimmte Anzahlen oder Teile dieser Kopfhöhe. Der gebräuchlichste derartige „Kanon" ist der von Schmidt-Fritsch; die Anwendung ist aber dem Künstler wichtiger als dem Anthropologen. Unter bestimmten Kautelen kann man in eine anthropologische Photographie (s. unten) auch die wirklichen Meßpunkte einzeichnen und so eine Strichfigur der Maßverhältnisse bekommen, noch besser eine solche einfach auf Grund der am Lebenden genommenen Maße (s. unten) konstruieren. Technik siehe Stratz 1913 und besonders Martin 1914.

Die Proportionen wechseln nach Alter, Geschlecht, äußeren Einflüssen (Beruf) und Rasse. Beim Kind ist der Kopf relativ außerordentlich groß, die Beine sehr kurz, die Körpermitte liegt erst im Nabel, dann abwärts davon, beim Erwachsenen (Mann) am Damm. Die Proportionen der Feten sind noch nicht sehr genau untersucht, Retzius (1904) hat diesbezüglich Angaben

gemacht, Keibel (1910) gibt eine vorzügliche Uebersicht über die fetalen Formen. Die Frau hat etwas längeren Rumpf und kürzere Beine. — Intensive Tätigkeit verlängert die betreffenden Glieder, so haben Matrosen lange Arme und Beine, Schmiede u. dgl. lange Arme und kurze Beine usw. — Gegen den Europäer haben Neger lange Arme und Beine, besonders Unterarme und Unterschenkel, Mongolen langen Rumpf und kurze Extremitäten usw. Beim Europäer sind Schultern und Hüften relativ zur Rumpflänge breit, beim Neger beides sehr schmal, so daß dieser schlank, schmalbrüstig, jener untersetzt aussieht, Indianer, manche Malayen oder Mongolen noch stärker untersetzt. Als Grundmaß, auf das man die Maße der Einzelabschnitte bezieht (um sogenannte „relative" Maße, Proportionsmaße zu bekommen), ist außerordentlich häufig die Körpergröße benützt worden. Man sollte aber stets die Rumpflänge, d. h. Länge der vorderen Rumpfwand nehmen, vom oberen Brustbeinende bis zum oberen Schambeinrand, da die Körpergröße sich aus Beinlänge, Rumpf-, Halslänge und Kopfhöhe zusammensetzt, auch bei Vierfüßlern kein vergleichbares Maß besitzt (Mollison 1910). Man bestimmt die relative Länge des Ober-, des Unterarmes, der Hand, des Ober-, des Unterschenkels, des Fußes je zur Rumpflänge (also in % dieser ausgedrückt), ebenso die relative Schulter- und Hüftenbreite, dann das Verhältnis von Unter- zu Oberarm und Hand zu Unterarm, ebenso am Beine, endlich das Verhältnis von Arm zu Bein (Intermembralindex). Weiter wird die Höhenlage des Nabels und der Brustwarzen und der Abstand der beiden Warzen ebenfalls in Rumpflängenprozenten angegeben — um nur die wichtigsten Proportionsmaße zu nennen.

Die oft gemessene Sitzhöhe ist kein gutes Maß, da die Wirbelsäulenlänge im Stehen und Sitzen nicht vergleichbar sind. Die Sitzhöhe ist beim Europäer 51 bis 53% der Körpergröße, bei Australiern nur 47, manchen Negern 49%, bei manchen Mongolengruppen dagegen 53 bis 54,8%. Auch die Klafterweite d. h. die Entfernung der Mittelfingerspitzen bei horizontal seitwärts gestreckten Armen, ist als sehr zusammengesetzt kein gutes Maß. Sie beträgt beim Mann 99 bis 109% der Körpergröße. Neben den Längenmaßen werden dann häufig Umfänge gemessen, deren wichtigster der Brustumfang ist (Militärmaß; über den Brustwarzen bei hängenden Armen); er mißt 48 bis 58% der Körpergröße soll bei Gesunden (Männern) stets mehr als 50% betragen. Taillenumfang orientiert über die Schlankheit des unteren Rumpfabschnittes, Umfänge an Oberarm, Oberschenkel, Wade über deren Muskelentwickelung.

Für alle Einzelheiten muß auf das ausgezeichnete Martinsche Lehrbuch verwiesen werden. Auf exakte Messungen mit einheitlicher Technik aufgebaute Angaben und Berechnungen über Proportionen sind noch immer zu wenige gemacht, sie wären sehr willkommen; wir können dann erst sicher entscheiden, wieweit wir die Proportionslehre zu Rassendiagnosen brauchen können. Die Vergleichung von Mensch und Affen, besonders anthropoiden hat Mollison (1910) durchgeführt; es sei nur auf die starke Ueberlänge der oberen Extremität und Unterlänge der unteren, besonders der Unterschenkel bei den Anthropoiden, die Beckenbreite des Gorilla hingewiesen.

Um einen Anhalt zu bieten, seien einige Maße von 100 badischen Männern und 100 badischen Frauen gegeben (erstere nach Mollison 1910, letztere nach eigenen unveröffentlichten Messungen). In % der Rumpflänge beträgt im Mittel:

	bei Mann	Frau
Schulterbreite	75.3	72,1
Größte Beckenbreite	56,2	59,5
Brustwarzenabstand	39,8	—
Oberarmlänge	65,0	61,5
Unterarmlänge	50,9	46.5
Handlänge	36.8	35,7
Oberschenkellänge	85,0	91,1
Unterschenkellänge	73 5	68,0
Fußlänge	52.0	49,8

1e) Kopfmaße. Die Größenverhältnisse der einzelnen Teile des Kopfes werden selten zu anderen Körperteilen in Beziehung gesetzt, hier interessieren vielmehr für jeden Teil seine eigenen Hauptdimensionen und deren Verhältnis.

Die wichtigsten Messungen entsprechen denen am Schädel.

Die Technik (s. unten) ist nicht ganz einfach, so daß es ganz unmöglich ist, etwa hier eine derartige Beschreibung zu geben, daß man daraufhin Messungen unternehmen könnte, ja es muß direkt davor gewarnt werden, messen zu wollen ohne ganz gründlichen Unterricht! So können hier einige wichtigste Hinweise genügen, es sei vor allem auf das Martinsche Lehrbuch verwiesen, das als einzigstes seiner Art den ganzen Stoff klar und übersichtlich darstellt und alle Technik ausführlich beschreibt, so daß darnach eventuell auch ohne Lehrer gearbeitet werden kann.

Am Hirnschädelabschnitt des Kopfes bestimmt man die „größte Länge" (Stirnwulst [Glabella] bis Hinterhaupt) und die „größte Breite" (Tasterzirkel s. unten). Deren Verhältnis, der Längenbreitenindex (oft kurzweg Kopfindex genannt) gibt uns Aufschluß über die Form des Kopfes von oben her betrachtet; der Index entspricht dem am Schädel, es muß auf dessen Besprechung verwiesen werden (s. Bd. VIII S. 845). Bezüglich der Gruppeneinteilung der Indexwerte sind aber infolge der vorn und seit-

lich ungleichen Weichteildicke des Kopfes Verschiebungen festzustellen; will man Längenbreitenindizes von Schädeln und lebenden Köpfen ungefähr (!) vergleichen, muß man die Schädelindizes je um 2 Einheiten erhöhen. Als Grenzen nimmt man etwas andere Werte an, so geht am Lebenden Dolichocephalie (s. den Artikel „Schädellehre usw.“) bis 75,9, Mesocephalie 76,0 bis 80,9, von da an Brachycephalie. Die Höhe des Kopfes ist ein technisch außerordentlich schwieriges Maß („Ohrhöhe“), so daß das Höhenverhältnis (Längen- und Breiten-) wenig Bedeutung gewonnen hat. Auf „Stirnbreite“ „Breite am Traguspunkt“ und andere Maße kann nicht eingegangen werden.

Die Rassenunterschiede des „Kopfindex“ sind sehr prägnant; Australier, Neger, Eskimo, nordische Rasse, mediterrane u. a. sind typisch dolichocephal, manche mongolische, amerikanische Gruppen, manche Südseegruppen brachycephal. Verteilung der Kopfformen in Europa siehe Karte Bd. 8 S. 98. Variabilität der Form und Beeinflußbarkeit Bd. VIII S. 845 und S. 84.

Am Gesicht wird aus Gesichtslänge und Gesichts- oder Jochbogenbreite der Gesichtsindex berechnet. Die („morphologische“) Gesichtslänge ist die Strecke von der abzutastenden Stirnnasennaht zur Unterseite des Kinnes; — auch eine physiognomische Gesichtslänge, bis zur Haargrenze, wird gelegentlich gemessen; als Breite ist die größte zu nehmen, auf den Backenknochen, etwa fingerbreit vor dem Gehöreingang. Man unterscheidet schmale und breite Gesichter (insbesondere nach Kollmann, dann Virchow): bis 83,9 chamaeprosop, 84 bis 87,9 meso- und von 88 an leptoprosop (vgl. den Artikel „Schädellehre usw.“ Bd. VIII S. 845). Auch das Obergesicht allein — bis zum Kieferrand zwischen den oberen Schneidezähnen — wird gemessen und mit der Breite in Beziehung gebracht, ferner die Kieferwinkelbreite, Breite der Jochhöcker, der Augenwinkel, der Orbitaränder und andere Maße.

Besonders wichtig ist die Messung der Nase, über die Bd. VIII S. 110/111 berichtet ist; die Indexgrenzen am Lebenden sind: bis 69,9 leptorhin, 70,0 bis 84,9 mesorhin, von 85,0 an platyrhin. Lippenmessung ebenda S. 108. Das Vortreten (Prognathie) oder Zurückliegen der Mund- und Kieferpartie im Gesicht wird auch am Lebenden mit „Goniometer“ bestimmt (s. Bd. VIII S. 838).

Endlich geben noch die Umfangmessungen des Kopfes eine gute Vorstellung seiner Größenverhältnisse, wenn auch deren Technik oft des Haares wegen schwer ist.

Bezüglich der Wachstumsverhältnisse dieser Proportionen des Kopfes sei erwähnt, daß der Umfang des Neugeborenen (bei uns) im Mittel 345 mm beträgt, um dann allmählich bis auf 550 mm anzuwachsen. Der Längenbreitenindex ist vom etwa 3. oder 4. Lebensjahr an konstant durch die ganze Wachstumsperiode (Pfitzner); dagegen verändert sich Gesichts- und Nasenform gewaltig, das Gesicht wird relativ viel länger (s. Bd. VIII S. 842), die Nase erhebt sich, bekommt einen eigentlichen Rücken (der oft dem Kind fehlt, d. h. eine Fläche ist), wird schmäler und länger.

Endlich ist die Messung der Ohrmuschel zu erwähnen, man mißt die „physiognomische“ Länge und Breite, aber auch die „morphologische“ nach der Darwinschen Spitze (vgl. Schwalbe, Virchow Festschr. 1891 und Martin a. a. O.).

2. Formverhältnisse des Körpers und einzelner Teile. 2a) Die Gesamtform des menschlichen Körpers zeigt zunächst auffallende, starke Alters- und Geschlechtsunterschiede.

Der kindliche Körper zeigt — abgesehen von oben erwähnten Proportionsbesonderheiten — eine durch Fettablagerung bedingte Rundung der Formen, zahlreiche Stauungs- und Beugefalten und die bekannten „Grübchen“ (z. B. Hände) in der glatten, weichen, runzelfreien Haut (man vgl. zahlreiche bekannte Bilder von „Putten“), ein Muskelrelief ist dagegen nicht wahrnehmbar. Schon in den ersten Lebensjahren ist die untere Rücken- und Beckengegend sexuell etwas different.

Beim Erwachsenen sind dann die Geschlechtsunterschiede stark in den Vordergrund gerückt. Der männliche Körper ist — von Größe und Porportionen abgesehen, s. oben — derb knochiger, was an den Schultern Arm- und Beingelenken stark hervortritt; alle Formen sind mangels Fett weniger rund, das Muskelrelief tritt viel stärker hervor; die Behaarung des Körpers ist im ganzen stärker, bedeckt als „Bart“ gewisse Gesichtsteile, geht von der Scham bis gegen dən Nabel etc. oft sind Schultern und besonders die Brust behaart. Der großwachsende Kehlkopf ist äußerlich sichtbar. Die Fettablagerung bevorzugt besondere Stellen, so den Nacken, die Unterbauchgegend, bei der Frau den Unterrücken, die Wade, vor allem aber ganz typische Hüften und Gesäß und hilft endlich die Weiberbrust bilden (s. unten). Das männliche Gesicht ist eckiger, das Kinn stärker, die Stirn mehr fliehend, Augbrauwülste und Glabella mehr betont, bei der Frau alles entgegengesetzt, der Schädel etwas eckiger, die Stirn gerade, mit betonten Stirnhöckern.

Individuell sind alle diese „sekundären Geschlechtsmerkmale“ oft wenig ausgesprochen, ja selten ins Gegenteil verkehrt,

so daß man von männlicher Körperbildung des Weibes und umgekehrt spricht (s. Bartels-Ploß 1913). Daß wirkliche Zwitterbildung vorkommt, dürfte bekannt sein, dabei verwischen sich dann auch die sekundären Geschlechtsmerkmale. Ebenso verleiht das Fehlen bezw. Entfernen der Keimdrüse dem Körper besondere Form. Eunuchen (Kastrate — kastrierte Männer) zeigen verlängertes Wachstum in Extremitäten (Offenbleiben deren Knorpelfugen), starke Fettablagerung, Bartmangel, Kleinbleiben des Kehlkopfes usw. Auch die Psyche verändert sich bei männlichen und weiblichen Kastraten. (Tandler und Groß, Arch. Entwickel.-Mech. 1909, 1910. Pittard, L'Anthropologie 1903 a. u.).

Rassenunterschiede bestehen bezüglich der sekundären Geschlechtsmerkmale nur insofern, als einzelne davon bei manchen Rassen besonders stark ausgeprägt sind, so daß dann der betreffende Geschlechtsunterschied besonders auffällt, so der starke Bart des Europäers, Aino und Australiers. Hierher gehört auch die starke Fettentwickelung an Steiß und Schenkel der Hottentottenfrau. Das Fett, von starken Bindegewebszügen gehalten, bildet am Steiß einen förmlichen Höcker (s. Fig. 1) man nennt die Bildung Steatopygie (Fettsteiß); sie entspricht anatomisch dem Zebubuckel und sie kommt Hottentotten, Buschmann, aber auch manchen Negerfrauen zu, scheint prähistorisch aber viel weiter verbreitet gewesen zu sein (s. Bd. VIII S. 103).



Fig. 1. Umrißzeichnung einer Hottentottin. Nach L. Schultze. Aus Namaland und Kalahari. Jena 1907.

Endlich sind die Senescenzerscheinungen zu nennen, stärkere Krümmung die Wirbelsäule (runderer Rücken), Runzelbildung der Haut, Schwund des Fettpolsters, Erschlaffung der Muskeln (Bauchdecke), Veränderung vieler Kopfknochen (Abplattung des Schädels, Vorspringen des Kinnes usw.).

Neben den Geschlechtsunterschieden in der Gesamtkörperform treten die individuellen zurück (bez. Proportionen s. oben). Erwähnenswert ist eine regelmäßig zu beobachtende Asymmetrie des Körpers, die Wirbelsäule biegt sich im Brustteil etwas nach rechts aus, in Hals- und Lendenteil nach links; so bei 52% der Individuen, während 16% umgekehrt „linksskoliotisch" sind, der Rest hat eine gerade Wirbelsäule. Das steht im Zusammenhang mit der Ungleichheit der Länge und des Gebrauches der rechten und linken Extremitäten (s. Bd. VIII S. 118). Auch das Gesicht ist fast ausnahmslos asymmetrisch (Hasse 1887).

2b) Einzelne Körperteile. Am Kopf. Die Gesamtform des Kopfes bedarf außer der Messung anthropologisch eine genaue Beschreibung; die Form der Profilkontur, die Ausbildung der Stirn, die Form des Hinterhauptes (z. B. „abgehackt" s. Fig. 4 Bd. VIII S. 101), die Gesamthöhe sind besonders wichtige Punkte; wohl am schwierigsten sind exakte Angaben über die Physiognomie, die aber für Rassenunterscheidung außerordentlich wichtig ist. Neben die Messung und Beschreibung, welch letztere besonders die Form des Ueberganges von Stirn zu Nase und Augen, deren Lage und Form, die Backenknochen, Lippen, Kinn schildern wird (s. auch Bd. VIII S. 110 usf.) tritt dann als unentbehrliches Hilfsmittel die künstliche Wiedergabe des Objektes (bildlich oder plastisch, s. unten). Eine Beschreibung nach bestimmtem Schema und besondere Messung schreibt Bertillon (Instructions signalétiques, Melun 1893) vor zur Identifizierung von Verbrechern; man nennt das Verfahren oft Bertillonage.

Im Anschluß an die Hinweise auf die Bedeutung der Physiognomie müssen hier die Versuche erwähnt werden, die ehemalige Physiognomie eines Lebenden aus dessen Schädel zu rekonstruieren. Man hat zuerst die Weichteildicke über bestimmten Punkten (besonders des Gesichtsschädels) festgestellt (Kollmann u. a. s. Zusammenstellung bei v. Eggeling, dann Wilder 1912). So wurden auf prähistorischen Schädeln Gesichter rekonstruiert — es muß aber betont werden, daß die unteren Nasenteile, Lippen und manches andere der Phantasie freien Raum gewährt. Mit derselben Methode hat man dann mehrfach nach vorhandenen Porträts und Büsten bestimmter Personen versucht, zweifelhafte Schädel auf ihre Identität oder Zugehörigkeit zu jenen zu untersuchen und festzustellen (Kant, Raphael, Bach, Schiller, Haydn u. a.).

Am Rumpf ist die Form des Thorax auch anthropologisch von Interesse, er ist z. B. beim Neger enger und flacher als beim Europäer. Besonders wichtig ist die Anthropologie der weiblichen Brust. Zunächst interessiert ihr Entwickelungsgrad; zur Zeit der Geschlechtsreife — nach Rassen verschieden früh und verschieden schnell — entwickelt sich unter der jugendlichen Brustwarze allmählich die Milchdrüse, so daß der Warzenhof sich mit der verstreichenden Warze (als „Areolomamma") erhebt, dann wächst die Brust zu einem Hügel auf, auf dem jene Erhebung oben drauf sitzt

(Stratz). Solche Brustform, bei der also der Warzenhof eine besondere Vorwölbung bildet, haben viele nigritische Gruppen. Bei der Europäerin verstreicht jene Erhebung beim Größerwerden der Gesamtbrust. — Die fertige Brust läßt sich anthropologisch nach der Form — schalenförmig, halbkugelig, konisch, ziegeneuterähnlich — unterscheiden, dann nach der Größe, wobei man ein aus halbmondförmigen Metallscheiben bestehendes Maßschema zur Messung benützen kann, nach Lipieč (1907) — weiter muß Größe, Form und Farbe von Warzenhof und Warze berücksichtigt werden. Sehr ausführliche Darstellung ist bei Bartels-Ploß zu finden. Die Lage wechselt sehr, nach Breite und Höhe; so kommt z. B. eine besonders hohe Lage bei Buschmannfrauen vor, wo die Brust bei Frauen (die geboren haben) fast an der Achsel sitzen können. S. Fig. 2. (Frau der Kung-Buschleute nach Seiner, Zeitschr. Ethnol. 1912). Man beachte auch die „Hottentottenschürze" (s. Bd. VIII S. 109). Sehr zu beachten sind überzählige Brustwarzen oder Brustdrüsen (Hyperthelie und Hypermastie. Frau und Mann), die bis zur 10 Zahl beobachtet wurden (s. Wiedersheim, Bau des Menschen usw. Tübingen 1908).

Fig. 2. Frau der Kung-Buschleute. Nach Seiner.

Andere Einzelheiten am Rumpf müssen hier übergangen werden, so vor allem das Oberflächenrelief, wie es Fett und Muskeln bedingen (z. B. die sogenannte antike Beckenlinie, die Spinalgrübchen am Unterende des Rückens usw. s. Gaupp-Duval, Grundriß der Anat. f. Künstler III. Aufl. Stuttgart 1908) u. a. m.; (Lendenlordose, s. Bd. VIII S. 849; ebenda „Schwanzbildungen").

An der oberen Extremität seien von anthropologisch bemerkenswerteren Merkmalen folgende erwähnt: Ober- und Unterarm bilden bei Normalstellung des Armes (Handfläche nach vorn) meist einen nach außen offenen stumpfen Winkel; er beträgt (Nagel 1907) 170°, bei Frauen 168°, bei starker Inanspruchnahme des Armes (Athleten) 168°. Die Gelenkkonfiguration an Ober- und Unterarm sind sehr variabel an der Bildung beteiligt. Sehr oft ist auch eine Ueberstreckung des Armes nach hinten zu beobachten, besonders bei Frauen. An der Hand ist die Gesamtform (schmale und breite Hände — Kollmann), die Form der Finger zu beachten. (Schwimmhautbildung, Oberflächenrelief, Nägel usw. vgl. den Artikel „Haut" Bd. V S. 210).

An der unteren Extremität ist die mangelnde Wadenentwickelung bei Negern, Australiern u. a. Gruppen zu beachten; ein derart entwickelter Muskelbauch, wie er der Wade des europäischen Mannes zugrunde liegt, existiert dort nicht, der Muskel ist flacher, schmaler, länger; bei der europäischen Frau ist er so mit Fett bedeckt, daß dadurch sein Ansatz an der Sehne äußerlich nicht hervortritt. — Am Fuß sei auf Fälle sehr stark abgespreitzter ersten Zehe hingewiesen, wie sie z. B. Klaatsch (1912) abbildet, noch auffälliger bei einem Melanesier Schlaginhaufen (1908); hier und bei Malayen ist der Vorderfuß oft stark verbreitert. Die Fußwölbung ist beim Neger u. a. viel weniger sichtbar, zum Teil ist der Fuß wirklich etwas weniger gewölbt, zum Teil ist die Wölbung mit einem Fettpolster ausgefüllt. Man nimmt „Abdrucke" (vgl. den Artikel „Haut" Bd. V S. 211); vgl. solche z. B. bei Fülleborn, Deutsch Ostafrika. Berlin 1902.

Daß man bei allen anthropologischen Untersuchungen über die Körperformen auch auf pathologische Veränderungen sein Augenmerk zu richten hat, ist selbstverständlich. Wie oben pathologischer Zwerg- und Riesenwuchs erwähnt ist, so hat man auf rachitische und andere Verkrümmungen, Folgen von Verletzungen, Mißbildungen usw. zu achten. Noch viel mehr aber interessieren den Anthropologen künstliche Deformierungen.

Man versteht darunter jede dauernde Formveränderung irgendeines Teiles des lebenden menschlichen Körpers, die der Mensch durch besondere Maßnahmen hervorbringt. Absichtliche Formveränderungen an irgendwelchen Körperteilen fehlen bei keinem einzigen Volke. Bald eingreifend, also die Form sehr stark beeinflussend, bald nur geringe Eingriffe darstellend, erstrecken sich die Deformierungen auf alle äußeren Teile, die sich überhaupt ohne schwerere Funktionsstörung deformieren lassen; vor allem sind es prominente sozusagen Anhänge: Haare, Ohren, Nase, Lippen. Haarschneiden, Rasieren, Epilieren sind weit verbreitet. Durchbohrung des Ohrläppchens dürfte universell verbreitet sein; das Loch nimmt bei einzelnen Südseestämmen Durchmesser von 10 cm an und mehr — so dehnbar ist die Haut. Man kennt weit verbreitet Durchbohrung der Ohrmuschel, des Nasenseptum, des Nasenflügels, der Ober-, der Unterlippe; Einschnitte in die Haut, die zu dicken Narben umgebildet werden durch chemisch wirkende Substanzen (Ziernarben), Ein-

stiche, um Farbkörner einzulagern (Tatauierung). Ganz Afrika, Sundaarchipel und Süd see kennt Zahndeformierung: Schneidezähne werden zugefeilt, auf der Schneide gekerbt, quergerieft, spitz zugehauen, ausgebrochen, angebohrt. Endglieder von Fingern werden abgehackt, Füße klumpfußartig verbildet (China) oder die Zehen durch spitze Stiefel deformiert; Arme, Beine, die Brust, die Taille durch schnürende Ringe (Metall, Leder, Schnüre, Mieder, Korsett) eingeengt und formverändert. Die Vorhaut wird entfernt, der Penis durchbohrt, gespalten, entfernt, die Clitoris, die Labien beschnitten, vernäht, verlängert usw. Hoden, weibliche Brüste entfernt; der Kopf durch Schienung und Bindung in der Kindheit verändert. Auch unbeabsichtigte Deformierung, z. B. des Kopfes durch Haubenbänder oder aufgeflochtene Zöpfe wäre zu erwähnen, ebenso unbeabsichtigt das sogenannte japanische Ringerohr.

Als Motive für die künstliche Deformierung sind Eitelkeit auf den Schmuck oder den bei der Prozedur bewiesenen Mut zu nennen, oder die Absicht, schreckhaft zu machen (Kopfgröße), fruchtbar zu machen (Beschneidung) oder religiöse Motive (Beschneidung, Kastration, Tonsur) oder hygienische (Haarschneiden, Beschneidung usw.).

3. **Technik.** Zum Schluß soll ganz kurz auf die Technik verwiesen werden, die zur Feststellung oben skizzierter Größen- und Formverhältnisse angewandt wird. Es ist unmöglich auf die verschiedenen Arten und Modelle anthropologischer Meßinstrumente einzugehen, es soll hier nur das Martinsche Instrumentarium genannt werden, neueste und vorzüglich bewährte Modelle. Alle Instrumente sind erhältlich bei P. Herrmann, Feinmechanische Werkstätte in Zürich. Die Körpergröße und die Körperproportionsmaße werden mit dem „Anthropometer" genommen. Das ist eine 2 m lange, in Millimeter eingeteilte fingerdicke (in 3 Stücke auseinandernehmbare) Röhre, an der in einem Schieber ein kleines Lineal auf und abgeführt werden kann. Die zu messende Person steht gerade und aufrecht, mit geschlossenen Beinen, das Anthropometer muß genau senkrecht gehalten werden, wozu es einige besondere Hilfsmittel gibt. Der obere Teil des Instrumentes kann als „Stangenzirkel" benützt werden. An der Röhre finden sich dann zwei Lineale, eines am Ende, das andere verschieblich. — Dieselbe Form wie dieser Stangenzirkel hat der kleine „Schiebezirkel", der zur Messung kleinerer Strecken, z. B. Nasenbreite, Fingerlänge usw. dient. Der „Tasterzirkel" mißt Kopfmaße; er besteht aus zwei eigenartig gebogenen Branchen, die gegeneinander auf- und zuklappen; eine quer sie verbindende bewegliche Skala läßt die Entfernung der Branchenenden in Millimeter ablesen. Das „Bandmaß" soll, um nicht durch Dehnung ungenau zu werden, aus Stahl sein. Alle diese Instrumente sind in Etuis als Reiseinstrumente unterzubringen. Goniometer s. Bd. VIII S. 838; Augenfarbentafel Bd. VIII S. 113; Haarfarbentafel Bd. V S. 171; Hautfarbentafel Bd. V S. 210; Brustmesser s. oben.

Auf direkte und indirekte Messung, Wahl der Meßpunkte und sonstige Technik kann nicht eingegangen werden, daß nur völlige Beherrschung einer exakten Technik und innerhalb der zu kennenden Fehlergrenzen genaueste Arbeit brauchbare Resultate liefern können, sei besonders betont; daß nur mit gleicher Technik gewonnene Maße (verschiedener Autoren) verglichen werden können, ist fast selbstverständlich.

Endlich sei noch auf die Methoden der Wiedergabe von Formverhältnissen verwiesen. Vorzügliches leistet in der Hand dessen, der ihn beherrscht, Pinsel oder Stift, Skizze, Zeichnung, Bild, die der Fachmann herstellt. Konturlinien kann man durch Anlegen von Bleidraht erhalten, der angedrückt und dann abgenommen seine Form behält, so daß man mit dem Bleistift seiner Krümmung nachfahren kann. — Hand und Fuß kann man direkt mit dem Stift umreißen.

Vor allem wichtig ist die Photographie. Aber brauchbar sind Aufnahmen nur, wenn sie scharf und ohne nennenswerte Verzeichnung sind (also nicht aus relativ zur Brennweite zu geringer Nähe). Nötig sind Aufnahmen des ganzen, aufrechtstehenden, möglichst entkleideten Körpers, von vorn und der Seite, eventuell auch von hinten, eventuell mit auf der Haut markierten Meßpunkten — dann solche des Kopfes von vorn, der Seite, aber auch (eventuell sogar als wichtigste — wenn gute Messungen schon vorliegen) in Mittelstellung zwischen profil und face. Bezüglich Technik s. Martin, Mollison und photographische Handbücher. Auch Lumièresche Autochromaufnahmen kommen heute in Betracht, man müßte einige bekannte Farbmuster mit photographieren, um der Tonwerte sicher zu sein.

Endlich sind plastische Nachbildungen zu nennen: Gipsabgüsse. Man kann am Lebenden Hand, Fuß, weibliche Brust, aber auch das Gesicht, ja die ganze Person abgipsen; am häufigsten handelt es sich um Gesichtsmasken. Die Technik muß erlernt und geübt sein, sie läßt sich hier nicht kurz wiedergeben, ist übrigens nicht schwer.

Daß zu allen Messungen und Wiedergaben ausführliche deskriptive Angaben, also Beschreibung mit Worten kommen muß, ist selbstverständlich, man trägt die Befunde

in „Meßblätter" ein (für Körpermessungen, Kindermessungen, Hand- und Fußabdrücke usw. — aus dem anthropologischen Institut Zürich). Die Blätter enthalten auch Schemas für deskriptive Angaben. Für alle diese technischen Dinge kann (neben den älteren guten Werken von v. Luschan, Ranke, E. Schmidt) nur aufs nachdrücklichste auf das im Erscheinen begriffene Lehrbuch Martins hingewiesen werden.

Literatur. **Bartels-Ploss**, *Das Weib in der Natur- und Völkerkunde, 10. Aufl. Leipzig 1913.* — **v. Eggeling**, *Physiognomie und Schädel. Jena 1911 und Arch. Anthrop.* **XII**, *1913.* — **Gaupp**, *Die normalen Asymmetrien des menschlichen Körpers. Jena 1909.* — **Hasse**, *(Verschiedenes über Asymmetrien). Arch. Anat. Phys. 1887, 1891, 1893.* — **Keibel**, *Ueberblick über die Gesamtentwickelung des Menschen und die Herausbildung seiner äußeren Körperform. In:* **Keibel und Mall**, *Handbuch der Entwickelungsgeschichte. Leipzig 1910. Siehe auch* **Keibel und Elze**, *Normentafel zur Entwickelungsgeschichte des Menschen. Jena 1908.* — **Klaatsch**, *Entstehung und Erwerbung der Menschenmerkmale. Fortsch. d. Naturw. Forschung* **VII**, *1912.* — **Lipiec**, *Wachstum der polnischen Jüdinnen. Mitt. anthr. Ges. Wien 1912.* — *Schema zur Bestimmung der Brustform. Anth. Korrespbl. 1907.* — **v. Luschan**, *Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen (Anthropologie). Aus Neumayers „Anleitung", 3. Aufl. Hannover 1905.* — **Martin**, *Lehrbuch der Anthropologie. Jena 1914.* — **Mollison**, *Körperproportionen der Primaten. Morph. Jahrb.* **42**, *1910.* — **Derselbe**, *Verwendung der Photographie usw. Arch. Anthr.* **9**, *1910.* — **Nagel**, *Ueber den Armwinkel des Menschen. Zeitschr. Morph. Anthr.* **10**, *1907.* — **Neuhauss**, *Deutsch-Neuguinea. Berlin 1911.* — **Pöch**, *Zwergvölker und Zwergwuchs. Mitt. Geogr. Ges. Wien 1912 und Mitt. Anthr. Ges. Wien 1912.* — **Ranke**, *Der Mensch, 3. Aufl. Leipzig 1911.* — **Retzius**, *Zur Kenntnis der Entwickelung der Körperform des Menschen während der fötalen Lebensstufen. Biol. Unters.* **11**. *Stockholm-Jena 1904.* — **Rohrer**, *Eine neue Formel zur Bestimmung der Körperfülle. Anthr. Korrespbl.* **39**, *1908.* — **Schlaginhaufen**, *Die Rand-Butam (Neu-Mecklenburg — betr. Fußform!). Zeitschr. Ethn. 1908.* — **Derselbe**, *Internationale Vereinbarung zur Herbeiführung einheitlicher Messmethoden am Lebenden. Anthr. Korrespbl.* **44**, *1913.* — **E. Schmidt**, *Anthropologische Methoden. Leipzig 1888.* — **Stratz**, *Der Körper des Kindes. 3. Aufl. Stuttgart 1909.* — **Derselbe**, *Die Schönheit des weiblichen Körpers. 22. Aufl. Stuttgart 1913.* — **Wilder**, *The Physiognomy of the Indians of Southern New England. Am. Anthrop.* **14**, *1912.* — **v. Froriep**, *Der Schädel Friedrich v. Schillers. Leipzig 1913.*

Eugen Fischer.

Körperregionen und Bauplan der Tiere.

1. Einleitung. Die vielseitigen Aufgaben, welche der tierische Organismus zur Erhaltung des Individuums und seiner Nachkommenschaft den wechselnden Anforderungen der Außenwelt, den Externfaktoren, gegenüber zu erfüllen hat, fordert von den im Innern des Organismus selbsttätigen physiologischen Faktoren, den Internfaktoren, eine diesen Aufgaben entsprechende Vielgestaltigkeit im Funktionieren und Aufbau der Einzelteile (Organe), aus welchen ein tierisches Individuum zusammengesetzt ist. Tiere, die in all ihren Teilen gleich beschaffen wären, wie ein Kristall etwa, gibt es daher nicht. Schon die Zellen, aus denen sich die tierischen Organe zusammensetzen, sind heteromorph, d. h. in ihren Einzelteilen verschieden strukturiert. Insofern als die notwendige Heteromorphie des Tierkörpers den Externfaktoren der Außenwelt gegenüber im Kampf ums Dasein durch Generationen hindurch in stets ähnlicher Weise durch physiologisch und morphologisch gesetzmäßig vererbbare Konstellationen der „verschieden gestalteten Körperteile des Tieres", der „Körperregionen, der Organe und der Zellen also zu genügen pflegt, erscheint diese Heteromorphie oft durch außerordentlich große Tiergruppen (Tierstämme) hindurch in stets ähnlicher Form wieder und zugleich immer bis zu weitgehendem Grade als zweckmäßig, wie nach einem bestimmten Plan entworfen, so daß man von einem Bauplan der Tiere reden kann, der demnach die Lagerung der Organe im Tierkörper, die Körperregionen, kurz das Anordnungsprinzip der unter sich unterscheidbaren Bestandteile des Tierkörpers und, soweit möglich, auch die zweckentsprechende Brauchbarkeit der betreffenden Lagerungsverhältnisse der Körperteile im Tierganzen anzugeben bezw. aufzuklären hätte.

2. Allgemeine Tektonik (Aufbaulehre). Die Gesetzmäßigkeit der Heteromorphie des Tierkörpers, sein Bauplan also, gibt sich in vier Beziehungen zu erkennen, nämlich 1. in den Achsen und Symmetrieverhältnissen des Körpers, 2. in seinem Schichtenbau, 3. in dem Bau und in der Anordnung der einzelnen Organe und 4. schließlich in der histologischen Zusammensetzung seiner Organe.

2a) Achsen- und Symmetrieverhältnisse. *α*) Körperachsen und Symme-

trieebenen. Ein Vergleich verschiedener Tierstämme in bezug auf das Anordnungsprinzip der Körperteile, die sogenannte Promorphologie (Haeckel), ergibt die Aufstellung einiger weniger Grundformen, „welche für den Morphologen eine ähnliche Rolle spielen wie die Grundformen der Kristalle für den Mineralogen" (R. v. Hertwig); ohne daß man jedoch bei diesem Vergleich zu weit gehen darf. Aehnlich wie in der Kristallographie von Kristallachsen, spricht man auch in der tierischen Promorphologie von Körperachsen. Während sich aber die Kristallachsen als geometrisch streng festgelegt gedachte Linien in einem Punkte schneiden und dadurch ein Achsenkreuz formieren, sind die Körperachsen der Lebensformen weder im Raum fixierte Linien, noch schneiden sie sich in einem Punkte. Es herrscht somit in der Promorphologie eine gewisse Unexaktheit in dem Ausdruck „Körperachsen", die bei dem allgemein üblichen Gebrauche dieses Ausdruckes konventionell hingenommen wird, aber doch nicht übersehen werden darf. Die Körperachsen sind nicht nur in der Einzahl vorkommende erdachte Linien, sondern bedeuten in der Promorphologie bestimmte Richtungen; so kommen z. B., wenn man im Körper des Menschen eine vom Scheitel zum Fußpunkt ziehende Hauptachse von einer die rechte und linke Körperhälfte verbindenden Dextrosinistralachse und einer vom Rücken zur Bauchseite ziehenden Dorsoventralachse unterscheidet, bei der Dextrosinistralachse alle die Hauptachse schneidenden Richtungslinien von rechts nach links, bei der Dorsoventralachse alle vom Rücken zum Bauch denkbaren, die Hauptachse schneidenden, Richtungslinien in Betracht, ohne sonst an einen einzigen ganz bestimmten Schnittpunkt auf der Hauptachse gebunden zu sein.

Diese demnach in weiterem Umfange erdachten Körperachsen können isopol sein, wenn die betreffende Körperrichtung zwei gleichartige Organbildungen miteinander verbindet, so liegen z. B. die beiden Schulter- und die beiden Hüftgelenke des Menschen in einer isopolen Dextrosinistralachse, oder sie können heteropol sein, wenn an den Enden der Richtungsliniensysteme verschiedenartige Organbildungen angetroffen werden. So ist die dorsoventrale Richtung im Körper des Menschen und der Bilaterien eine heteropole, denn sie verbindet die Organe des Rückens mit den von diesen verschiedenen Organbildungen der Bauchseite; auch die Haupt- oder Körperlängsachse der Tiere ist stets eine hertopole, da sie verschiedenartige Körperregionen, z. B. die Schnauzenspitze mit der Schwanzspitze verbindet.

Auf Grund einer verschiedenartigen Kombination von isopolen und heteropolen Körperachsen, die zugleich auch die Symmetrieverhältnisse im Tierkörper festlegt und dadurch auch differente Körperregionen schafft, unterscheidet man nachfolgende, sechs verschiedenen Bauplänen entsprechende, Haupttypen oder Grundpläne tierischer Gestaltung:

1. „Anaxon" heißen diejenigen Tiere (= Anaxonia), die, wie viele Schwämme und einige Protozoen, gar keine Richtungen (= Achsen) erkennen lassen, die in einem konstanten Verhältnis zu den Organen ständen; bei ihnen ist die Anordnung der Teile in keiner Richtung des Raumes gesetzmäßig bestimmt; sie können in jeglicher Richtung unregelmäßig hin und herwachsen.

2. Der auf einige wenige Fälle beschränkte sphärische oder „homaxone" Bauplan ist durch die Grundform der Kugel und ihre mathematischen Eigenschaften gegeben. Die Körperregionen sind konzentrisch um einen feststehenden Mittelpunkt angeordnet; alle durch diesen Mittelpunkt hindurchgelegte Richtungslinien sind gleichwertige isopole Achsen, alle durch ihn hindurch gelegte Ebenen sind Symmetrieebenen, d. h. sie scheiden zwei spiegelbildlich gleiche Körperhälften voneinander. Hierher nur wenige kugelige Protozoen, namentlich Radiolarien.

3. Der „monaxone" oder radiärsymmetrische Bauplan ist durch das Vorhandensein einer einzigen zumeist mit der Mundöffnung beginnenden heteropolen Achse, der Längsachse oder Hauptachse gekennzeichnet, um die herum sich bestimmte unter sich gleichartige Organe in gleichmäßiger Anordnung und mehrfacher Anzahl gruppieren. Die Richtungslinien, welche von einem dieser Organe, die Hauptachse durchschneidend, nach dem gleichartigen Organ der gegenüberliegenden Körperseite hinlaufen und die in diesem Falle also isopol sind, heißen Nebenachsen oder „Radien"; die Anzahl der Radien entspricht derjenigen der ausgezeichneten Organe, die die Richtungslinien bestimmen.

In dem Beispiel Figur 1 ist eine vierstrahlige Radiärsymmetrie durch das Auftreten von vier, die Radien bestimmenden, Tentakeln zustande gekommen. Ein derartiger Organismus läßt sich durch zwei den Radien entsprechende Schnittebenen (r—r in Fig. 1) in vier gleiche Viertel zerlegen. Aber auch noch eine zweite Art von Schnittebenen vermag den Körper in vier andere unter sich gleiche Viertel zu teilen, nämlich diejenigen Ebenen, die um 45° zu den Radialschnitten verschoben sind (Fig. 1 i—i) und die man ihrer Lagerung (zwischen den

Radien) wegen als „Interradialebenen“ bezeichnet. Die zwischen den Interradialebenen gelegenen Teilstücke des Körpers heißen Gegenstücke oder Antimeren; sie sind einander symmetrisch. Nur wenige Tierstämme, wie die meisten Coelenteraten und die meisten Echinodermen, sind mehr oder weniger vollkommen radialsymmetrisch gebaut. Man bezeichnet die hierher gehörigen Formen als „Monaxonier“.



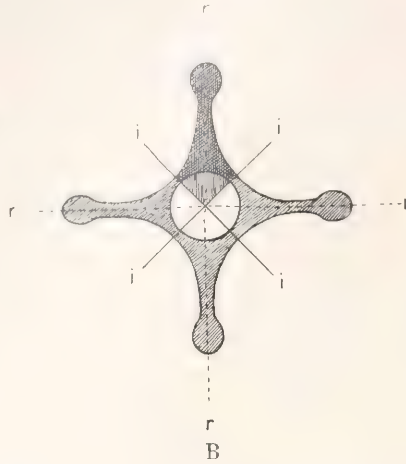


Fig. 1. Stauridium cladonema ein Hydroidpolyp mit vierstrahlig monaxonem (radiär-symmetrischem) Bau. A Seitenansicht; B Schema eines Querschnittes in der Höhe des vorderen Tentakelkranzes; ein Antimer durch lotrechte Schraffierung gekennzeichnet. a—a Hauptachse; r—r, r—r die Nebenachsen resp. die vier Radien; i—i, i—i die Interradien; M Mund. Nach Heider.

Während dem anaxonen Typus alle bestimmten Achsen fehlten, und der homaxone Typus nur isopole Achsen in unbeschränkter Zahl besaß, spezialisiert sich der monaxone Typus demnach durch Einführung einer heteropolen Hauptachse, während die Nebenachsen noch auf dem isopolen unter sich gleichen niederen Zustand verharren.

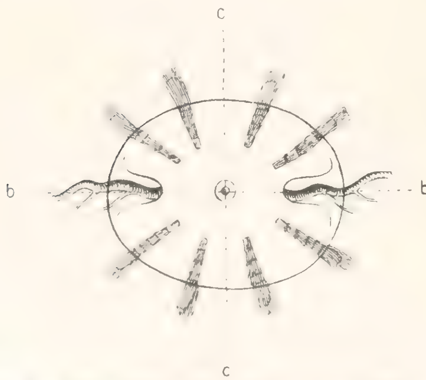


Fig. 2. Schematische Darstellung einer Rippenqualle, Ansicht vom Scheitelpole. In der Mitte [illegible]punkt der Hauptachse mit Sinneskörper; b—b Transversalachse mit Tentakeln [illegible] Medianebene, in deren unteren Partien [illegible] nicht zu sehende, längliche Mundöffnung [illegible]end zu denken ist. Nach Heider.

4. In dem vierten Bauplan, dem nur bei Ctenophoren, Actinien und Korallen vorkommenden, disymmetrischen Typus, bleiben zwar die Nebenachsen isopol, es bilden sich aber auf Grund eines vierstrahligen Ausgangstypus durch paarweises Ungleichwerden der Antimeren, zwei differente, wenn schon immer noch isopole Nebenachsen aus (Fig. 2). Der Typus hat demnach neben seiner heteropolen Hauptachse zwei isopole Nebenachsen, von denen die eine Nebenachse (bb) andersartige Organe bezw. Körperteile an ihren Endpunkten schneidet, als die andere Nebenachse (Fig. 2, c—c). Durch jede dieser Nebenachsen — von denen die eine, nämlich die durch die, in solchen Fällen langgezogene, Mundspalte hindurchgelegte Pfeil- oder Sagittal- oder Medianachse, die andere aber Quer- oder Transversal- oder Dextrosinistralachse (Fig. 2, b—b) heißt — und die Hauptachse hindurch lassen sich je eine Symmetrieebene (Median- bezw. Transversalebene) legen, welche den Tierkörper in paarweise spiegelbildlich gleiche Körperhälften zerlegt.

5. Der Bilateraltypus, der den weitaus meisten Tieren als Bauplan zukommt — nämlich allen, an denen wir ein Vorn und Hinten, ein Rechts und Links, eine Rücken- und Bauchseite unterscheiden können —, unterscheidet sich von dem disymmetrischen Typus dadurch, daß von den beiden an sich schon ungleichen isopolen Nebenachsen des disymmetrischen Typus nunmehr die eine Nebenachse, nämlich die Medianachse, heteropol geworden ist, so daß nur noch die Transversalachse (= Dextrosinistralachse) in dem Zustande der Isopolität verharrt. Die heteropol gewordene Medianachse verbindet, nunmehr spezieller als Dorsoventralachse bezeichnet, die einander nicht mehr

gleichwertigen Organe des Rückens und des Bauches, und legt zugleich das Rechts und Links für die Transversalachse, die nunmehr auch Dextrosinistralachse heißt, in selbstverständlicher Weise fest. Der Bilateralkörper läßt sich nur noch durch eine Ebene, durch die Medianebene nämlich, in zwei symmetrische Hälften zerlegen.

6. Der asymmetrische Typus, der als ein Sonderverhalten ohne besondere allgemeine Bedeutung im Kreise der Mollusken (Schnecken) angetroffen wird, kann aus dem bilateralen Haupttypus dadurch abgeleitet werden, daß sich die rechte und linke Körperhälfte verschiedenartig entwickeln. Bei diesem Typus sind also alle drei Achsen heteropol geworden; auch die Dextrosinistralachse hat ihre Isopolarität aufgegeben. Es ist in diesem Falle keine Schnittebene mehr denkbar, die den Körper in symmetrische Hälften zu zerlegen vermöchte.

β) Antimeren und Metameren (= Segmente) Es wurde oben bereits erwähnt, daß der Körper eines monaxonen radiärsymmetrischen Tieres durch Teilung in der Richtung der Interradien (i. i. Fig. 1) in so viele spiegelbildlich gleiche Antimeren (auch homotypische Teile genannt) zerfällt, als Radien zu unterscheiden sind; jedes Antimer besitzt Organe, welche in seinem zugehörigen, d. h. auf demselben Körperabschnitt liegenden Nebenantimer ebenfalls vorkommen, und man belegt ganz allgemein symmetrische Stücke eines Tieres, die auf gleichen Körperabschnitten stehen, mit der Bezeichnung Antimer.

Solcher Antimeren können bei den monaxonen radiärsymmetrischen Tieren eine größere Anzahl vorhanden sein, z. B. vier bei den meisten Medusen, fünf bei den meisten Echinodermen, sechs bei den meisten Anthozoen, acht bei allen Ctenophoren und Octactinien, während sie begreiflicherweise bei den Bilaterien, d. h. bei den bilateral symmetrischen Tieren, die nur zwei spiegelbildlich gleiche Körperhälften besitzen, auf zwei, die rechte und die linke Körperhälfte, beschränkt sind, und alsdann in der Regel den Namen „Parameren" führen.[1])

Die Ebene, welche bei den Bilaterien die Parameren voneinander trennt und welche in der Richtung der Dorsoventralachsen die Längsachse durchzieht, ist die vorher genannte „Medianebene"; sie ist für die Auffassung des Bilaterienkörpers insofern nicht unwichtig, als in sie ursprünglich alle jene Organe fallen müssen, welche nur in der Einzahl vorhanden sind; z. B. bei Vertebratenembryonen Darm, Chorda und Medullarrohr; nachträgliche Symmetriestörungen können allerdings hier wie auch sonst, diese Regel mehr oder weniger außer Geltung bringen.

Es kommt neben der, in der Anti- bezw. Paramerenbildung bekundeten „Wiederholung gleicher Organbildungen" auf „gleichen Körperabschnitten" aber in weitester Verbreitung auch eine solche in der Richtung der Hauptlängsachse des Körpers vor; die gleichnamigen Organbildungen liegen alsdann nicht auf derselben Strecke der Hauptlängsachse nebeneinander, sondern in der Richtung von vorn nach hinten auf verschiedenen Abschnitten der Längsachse hintereinander. Der Tierkörper besteht unter solchen Umständen aus einer Reihe gleichartig gebauter, die gleichen Organe enthaltenden Körperabschnitten, die man „Metameren" oder „Segmente" nennt.

Man spricht demgemäß von Gliederung oder „Segmentierung" oder „Metamerie" dann, wenn der Körper eines Tieres aus mehr oder weniger zahlreichen Segmenten besteht. Dabei können die Segmente schon äußerlich erkennbar sein, indem die einzelnen Segmentgrenzen durch Einkerbungen oder Faltenbildungen oder Gelenkbildungen des Integumentes (z. B. Arthropoden und Anneliden) sich deutlich gegeneinander absetzen; oder eine derartige „äußere" Gliederung fehlt auch gänzlich, und die Segmentierung bleibt hierdurch auf eine mehr oder weniger gut erkennbare „innere Gliederung" beschränkt, die an der metameren oder segmentalen Wiederkehr, d. h. an der reihenweisen Aufeinanderfolge innerer gleichnamiger Organe erkannt werden kann. So verrät sich z. B. die innere Segmentierung der Wirbeltiere dadurch, daß ihr axialer Skeletteil aus zahlreichen gleichwertigen Stücken, den Wirbeln, besteht, daß die Rückenmarksnerven paarweise in bestimmten Abständen aus dem Rückenmark entspringen u. dgl. m. Die Fischmuskulatur besteht, wie jeder gekochte Fisch zeigen kann, aus zahlreichen Muskelsegmenten. Der Regenwurm besitzt gleichzeitig eine äußere und innere Gliederung. Im Innern seiner äußerlich deutlich voneinander unterscheidbaren Körpersegmente findet man in jedem von ihnen ein Paar den beiden Parameren zugehörige Ganglienknötchen, Nierenkanälchen (= Segmentalorgane), Gefäßschlingen usw. wieder; auch die unpaaren Scheidewände der Leibeshöhle, die sich im Innern jeder Segmentgrenze finden, bekunden in diesem Falle die Segmentierung.

Weiter lassen sich zwei Unterarten der Segmentierung, die homonome und die heteronome, voneinander unterscheiden. Bei

[1]) Besitzen die Parameren der Bilaterien jeweils wieder gegliederte Anhänge mit sich spiegelbildlich entsprechenden Abschnitten, so bezeichnet man diese Abschnitte als „Epimeren", z. B. beiderseits Oberarm, Unterarm, Handwurzel, Mittelhand, Finger.

der „homonomen Segmentierung", für die der Regenwurm oder auch die Tausendfüßler als Beispiel gelten können, gleichen sich die einzelnen Körpersegmente im Bau außerordentlich, indem nur geringfügige Unterschiede zwischen dem Kopf, den Genitalsegmenten und dem Hinterende vorhanden sind; bei der „heteronomen Segmentierung" dagegen ist durch Arbeitsteilung und der mit ihr stets einhergehenden Differenzierung trotz mancher Uebereinstimmungen eine sehr ungleiche Ausgestaltung der Einzelsegmente oder zusammengeschmolzener Segmentgruppen eingetreten, die alsdann als verschiedene Körperregionen anzusprechen sind. So besteht der Körper eines Insektes aus drei heteronomen Segmentkomplexen oder Körperregionen, Kopf, Brust (= Thorax) und Hinterleib (= Abdomen), von denen jeder eine andere Hauptaufgabe zu erfüllen hat und ein von den anderen verschiedenes Aussehen besitzt; der Kopf funktioniert als Träger der höheren Sinnesorgane und der für die Nahrungsaufnahme bestimmten Freßwerkzeuge, der Thorax mit seinen Extremitäten, den Beinen und Flügeln, dient als Lokomotorium (vgl. den Artikel „Bewegungsorgane der Tiere" Bd. I S. 1123); das Abdomen enthält die Verwertungsapparatur für die Nahrung, den Atem- und den Geschlechtsapparat. Auch die Wirbeltiere und manche andere Tierformen zeigen eine derartige „Heteronomie"; die Segmente der verschiedenen Körperregionen haben auch hier bei starkem Gestaltwechsel eine sehr verschiedene Bedeutung für den Organismus, der Kopf eine ganz andere als die Hals-, Brust-, Rumpf- oder gar die Schwanzregion; ohne daß in dieser Beziehung auf Einzelheiten eingegangen werden könnte oder brauchte.

2b) Der Schichtenbau des Körpers. Der Bauplan der Tiere wird in zweiter Linie durch die Uebereinanderlagerung verschiedener Körperschichten, die aber nur andeutungsweise eine mehr oder weniger konzentrische zu sein braucht, bestimmt. Im allgemeinen stellt die Haut die äußere Körperschicht dar, während die Darmwand als die innerste Körperschicht der Tiere zu gelten hat; zwischen beide schieben sich dann je nach der systematischen Stellung und der damit einhergehenden Organisationseigentümlichkeit des betreffenden Tieres noch sehr mannigfaltige Zwischenschichten ein, nämlich allgemein Muskelschichten, die bei den Wirbeltieren von Skelettelementen durchsetzt werden, dann eventuell die, aber nicht überall vorkommenden Wandschichten der Leibeshöhle mit ihren Derivaten, dem Exkretionssystem und Genitalsystem, die sich aber auch unabhängig von einer Leibeshöhle im Gebiete der Zwischenschichten entwickeln können. Im allgemeinen ist der Schichtenbau des Körpers in den embryonalen Zuständen viel klarer zu erkennen als in den entwickelten, in denen die Funktion der Organe deren Gestalt in vielfacher Weise modelt und dadurch die Körperschichten durcheinanderdrängt und undeutlich macht.

2c) Der Bau und die Anordnung der einzelnen Organe. Sie liefern sehr maßgebende Kriterien, für den Bauplan der Tiere, indem in den meisten Fällen ein bestimmtes Bau und Lagerungsverhältnis wichtiger Organsysteme durch ganze Tierstämme hindurch beibehalten wird; so besteht das Nervensystem der Mollusken ursprünglich stets aus drei Ganglienpaaren, die mit drei Sinnesorganen verknüpft sind [a) Cerebralganglien mit den Augen, b) die Pedalganglien mit den Hörbläschen, c) die Visceralganglien mit den Osphradien (Geruchsorganen)]; bei den Echinodermen ist das Nervensystem strahlig gebaut; die Anneliden und Arthropoden besitzen ein Strickleiternervensystem, alle Vertebraten dagegen eine Neuralröhre, die sich in Gehirn und Rückenmark gliedert; oder bei den Anneliden und Arthropoden liegt das zentrale Blutgefäßsystem (Dorsalherz) über dem Darm, der den Körper in der Längsachse durchziehende Anteil des Zentralnervensystems, das Bauchmark, unter dem Darm, bei den Vertebraten dagegen ist das Herz ventral vom Darm gelagert, das Rückenmark aber liegt dorsal über dem Darm u. dgl. m.

Nomenklatur zur Bezeichnung bestimmter Lagebeziehungen. Die Wichtigkeit, welche der Anordnung und den relativen Lagebeziehungen der einzelnen Organe für die richtige Erkenntnis des Bauplans der Tiere zukommt, hat zur Ausbildung einer großen Anzahl „topographischer" (d. i. auf den Ort und die Lageverhältnisse bezüglicher) Ausdrücke geführt, welche nicht nur zur Beschreibung der Ganzformen, sondern auch bei Schilderungen von Schnitten von Organteilen usw. zur Anwendung gelangen.

In neuerer Zeit hat sich besonders F. E. Schulze darum bemüht, die in größerer Anzahl unter verschiedener Benennung für gleiche Beziehungen von verschiedenen Autoren in Gang gebrachten Benennungen zu vereinheitlichen und sie gewissermaßen in ein philologisches System zu bringen, bei dem das Stammwort eine Richtung, die Endsilbe aber eine gewisse Stelle oder eine bestimmte Strecke innerhalb der Richtung bedeutet. Da die Schulzeschen Bezeichnungen allmählich mehr und mehr Eingang in die Literatur gewinnen,

geben wir in Figur 3 eine Kopie derjenigen Schulzeschen Originalfigur, welche die Bezeichnungen für Bilateraltiere enthält.

Man sieht, der Begriff der Richtung, wie ihn die englische Endsilbe „ward" unser deutsches „wärts" angibt, ist durch die Silbe „ad" zu zweckmäßigem Ausdruck gelangt, so heißt bauchwärts „ventrad", linkswärts „sinistrad" usw. Die Endung „an" dagegen bedeutet die Grenzlage einer Region; so ist z. B. „sinistran" für die äußerste Grenzlage der linken Seite zur Bezeichnung von Punkten, Linien, Flächen, ebenso dorsan für die Grenzfläche des Rückens mit ihren Punkten, Linien usw. anzuwenden; die Endung „al" umfaßt eine ganze Region. In betreff der Achsen und Ebenen gilt folgendes: Von allen transversalen, d. h. zur Hauptachse (= Prinzipalachse) senkrechten Linien und Ebenen wird die durch die Mitte der Prinzipalachse gelegte Ebene als Transversanebene hervorgehoben.

Fig. 3. Richtungs- und Ebenenbezeichnung bei einer bilateralsymmetrischen Tierform (Hering). Nach F. E. Schulze.

Die beiden Querachsen heißen dorsoventral und perlateral und setzen sich aus dem dorsalen und ventralen Teile resp. der dextranen und sinistranen Hälfte zusammen.

Was der Prinzipalachse genähert ist, heißt proximal, was von derselben entfernter liegt, distal.

Die der Medianebene parallelen Ebenen heißen Paramedianebenen, welche mediale und laterale, dextrale und sinistrale, resp. dextrane und sinistrane sein können. Alle diese können als Sagittalebenen zusammengefaßt werden.

Die Frontanebene ist diejenige, welche die Prinzipalachse und die Perlateralachse (= Dextrosinistralachse aut.) enthält, die ihr parallelen heißen parafrontan, alle zusammen Frontalebenen.

Neben diesen allgemeineren technischen Ausdrücken für die Lagebeziehungen sind noch eine ganze Reihe anderer in Gebrauch, die vor allem nicht nur räumliche Beziehungen, sondern auch bestimmte Körperregionen bezeichnen und zum Teil nur bei bestimmten Tierstämmen zur Anwendung kommen. Nötigenfalls wird man diese Ausdrücke bei der Bearbeitung der tierischen Hauptgruppen in diesem Handbuch erklärt finden. Näher auf alle einzugehen, würde zu weit führen. Wir helfen uns hier durch eine alphabetische Zusammenstellung der gebräuchlicheren Ausdrücke unter Weglassung all derjenigen, die im sonstigen Texte dieses Artikels eine genügende Erklärung gefunden haben.

Es bezeichnen die Ausdrücke: Abdomen = Unterleib; bei Krebsen, Spinnen und Insekten Hinterleib, d. h. hinterer Körperteil, der auf den Thorax folgt und meist von ihm durch eine deutliche Einschnürung abgesetzt ist; — aboral = vom Munde weg, der Mundöffnung gegenüberliegend; — adoral = auf der Seite des Mundes gelegen; — anal = afterwärts, in der Gegend des Afters (anus) gelegen; — anterior = vornliegend; — Apex = Scheitelspitze, die nach oben gekehrte Seite; im besonderen bei Schneckengehäusen die obere Spitze und bei vielen Seeigeln, das oberste vielfach auch als „Periproct" bezeichnete Scheitelfeld, das den After trägt; — apical = nach oben gerichtet; — apicaler Pol = oberer Pol, Scheitelpol; — asymmetrisch = ohne Symmetrieebene, vgl. anaxon (oben S. 965); — atypisch = unregelmäßig, von der Regel, Norm, dem Typus abweichend; — basal = unten, auf oder an der Grundfläche gelegen; — Bauch (Venter) = die gesamte, dem Rücken gegenüberliegende Seite (Ventralseite) des Tierkörpers, die gewöhnlich den Mund trägt; — Brust (Thorax) = vorderer Abschnitt des Rumpfes vieler Tiere; bei Amnioten der die vorderen Extremitäten tragende und von den Rippen umschlossene Körperabschnitt; bei den übrigen Tieren die zwischen Kopf und Bauch oder Abdomen gelegene Körperregion; — caudal = am Schwanz, im Schwanz oder näher beim Schwanz als andere Teile gelegen; — cervical = zum Nacken (Cervix) gehörig, beim Nacken liegend; — Cervix = Nacken, bei den Vertebraten die obere, beim Menschen die hintere gewölbte Seite des Halses; — Collum = Hals in der Regel verschmälerter Abschnitt zwischen Kopf und Brust; — Epigastrium (Regio epigastrica) = die zwischen den Rippenbogen gelegene Magengegend der Bauchoberfläche beim Menschen und anderen Anmioten; — Eingeweide = Organe, die im Inneren der Körperhöhlen liegen; — Extremitäten = Gliedmaßen, bewegliche Körperanhänge, meist zur Lokomotion benutzt (Beine, Flügel, Flossen) vielfach aber auch anderen Funktionen dienend (Arme, Fühler, Freßwerkzeuge usw.). — Frons = Stirn bei Vertebraten; auch die vorderste Kopfregion bei Insekten; — Frontalebene = Ebene, welche senkrecht zur Medianebene und parallel der Längsachse (Fig. 3) verläuft (weil sie beim Menschen der Stirn parallel verläuft); — Frontalschnitt = Schnitt durch die Frontalebene oder durch eine Parafrontalebene, d. h. durch eine Ebene, die der Frontalebene parallel verläuft. — Genae = die seitlichen Regionen des

Kopfes, bei Trilobiten, Insekten Vertebraten; — Genick = Nacken, siehe Cervix; — Hals = Collum, siehe dies; — Heteraxonier = bilateralsymmetrische Metazoen (Bilaterien) deren spätere Körperhauptachse (Prinzipalachse) nicht mit der ursprünglichen Primärachse (Achse, die vom Scheitelpol der Gastrula zum Urmund verläuft) zusammenfällt, im Gegensatz zu Protaxonier (siehe dies); — Hinterleib = Abdomen (siehe dies); — Hypogastrium (Regio hypogastrica) = Unterbauchgegend, unterhalb des Magens gelegener unterer Abschnitt der Bauchoberfläche des Menschen; — Jugulum = Kehle = Grube am Hals vor dem vorderen Thoraxrande; — Kopf = vorderster Körperabschnitt, der den Mund und die höheren Sinnesorgane trägt; — Leibeswand = die vom Ektoderm und parietalen Mesoderm gebildete äußere Begrenzung des Rumpfes der Vertebraten oder des Gesamtkörpers von Invertebraten, soweit sie die Eingeweide umschließt; — Organe = Werkzeuge des Körpers, d. h. die mehr oder weniger leicht durch Präparation voneinander isolierbaren Körperbestandteile, welche irgendeine bestimmte von anderen Körperbestandteilen verschiedene Funktion (Leistung) zu erfüllen haben (vgl. den Artikel „Organe des tierischen Körpers" in Bd. 7 S. 333); — parietal = zur Wand des Körpers oder eines Organes gehörig; — praeoral = vor dem Munde gelegen; — Primärachse (nicht mit Prinzipalachse zu verwechseln) = durch den Scheitelpol und Urmund (Prostoma) einer Gastrula gelegt gedachte Achsenlinie; — Protaxonier = Zusammenfassung der radiärsymmetrischen Coelenteraten, bei denen die Primärachse der Gastrula in die endgültige Hauptachse des Körpers übergeht; beim entwickelten Tier wird hier die Primärachse zur Prinzipalachse, im Gegensatz zu den Heteraxoniern, bei denen die definitive Prinzipalachse anders liegt als die ursprüngliche Primärachse des Gastrulastadiums; — radial = bei strahlig gebauten Tieren in der Richtung der Strahlen (Radien vgl. S. 966) gelegen; — Rumpf = Stamm, Truncus, Hauptteil (Brust, Bauch, Rücken) des tierischen Körpers, also der Gesamtkörper abzüglich des Kopfes, des Halses, der Gliedmaßen und des Schwanzes; — Rüssel (Proboscis) = verlängerter Kopfteil oder verschmälerter Körperanhang vor dem Munde oder schlauchförmiger Körperansatz über der Mundöffnung, so daß diese zu einem Rohr verlängert wird; — Sagittalebene = eine Ebene, welche der Medianebene parallel ist, also in der Schulzeschen Nomenklatur als Paramedianebene zu bezeichnen wäre; — Sagittalschnitt = Schnitt in einer Sagittalebene (s. d.); — Scheitel = die am weitesten nach oben gekehrte Körperstelle 1. bei Wirbellosen siehe Apex; 2. bei Wirbeltieren siehe Vertex; — Schwanz = eingeweideloser, hinterer, Wirbel, Muskeln und Haut enthaltender, Körperanhang hinter dem After; in übertragener Bedeutung auch Ende des Abdomens wirbelloser Tiere; — Thorax = Brust (siehe dies); — Transversalschnitt = Schnitt in der Transversalebene (vgl. S. 96[illegible]); — Unterleib = der letzte bei den Wirbeltieren nach unten gekehrte Abschnitt des Rumpfes, soweit er keine Rücken- und Extremitätenmuskeln mehr führt; — Venter = Bauch (siehe dies); — ventral = bauchwärts gelegen; — Ventralseite = Bauchseite, siehe Bauch; — Vertex = Scheitel, der höchste Teil des Kopfes bei Insekten und Wirbeltieren; — vertical = scheitelrecht, soviel wie senkrecht, lotrecht.

2d) Histologische Bauart der Organe. Eine erschöpfende Darstellung des Bauplanes der Tiere hat auch der Zusammensetzung der Organe aus einzelnen Geweben, der Gewebe aus Zellen und dem spezifischen Charakter der Zellen und der Zellprodukte ihr Augenmerk zuzuwenden.

Auch in dieser Beziehung zeigen sich auffallende Differenzen zwischen den großen Stämmen des Tierreiches, von denen nur folgende allgemeinere Züge erwähnt seien; Knochengewebe kommt nur bei Vertebraten vor, auch das Knorpelgewebe ist fast ganz auf Vertrebraten beschränkt. Nur bei den Vertebraten finden sich mehrschichtige Epithelien, selbst das Integument (Körperhaut) wird bei den Invertebraten (außerdem auch beim Amphioxus) nur von einem einschichtigen Epithel gebildet; bringt letzteres eine stärkere Cuticularisierung auf der Körperoberfläche zuwege, so kommt gleichzeitig die sonst weitverbreitete Fähigkeit Wimperepithelien zu bilden, in Wegfall, wie bei den Nematoden und Arthropoden. Nesselzellen sind den Cnidariern, Kragenzellen den Spongien eigentümlich und ähnliches mehr. Derartige Details festzustellen, ist Aufgabe der vergleichenden Histologie (vgl. den Artikel „Gewebe der Tiere" Bd. IV S. 1101).

3. Bauplan und Ontogenie (Entwickelung des Einzelindividuums aus dem Ei). „Gleichsam als hätte die Natur uns selbst auf die im vorstehenden gekennzeichnete Reihenfolge in der Erkenntnis des morphologischen Aufbaues der tierischen Form verweisen wollen, so ergibt sich in der Entwickelung der einzelnen Lebensformen aus dem befruchteten Ei eine mit der vorstehenden Aufstellung übereinstimmende Folge fortschreitender Differenzierung" (Heider). Die Ausarbeitung des Bauplans des Einzeltieres geschieht nämlich, wie schon Karl Ernst v. Baer scharfsichtig erkannt hat, in vier, nach ihm als v. Baersche Entwickelungsperioden bezeichneten Zeitabschnitten der Entwickelung, die zunächst 1. die Achsen- und Symmetrieverhältnisse, dann 2. den Schichtenbau des Körpers, dann 3. den Bau und die Anordnung der einzelnen Organe und schließlich 4. den histologischen Aufbau der Organe festlegen.

1. Die erste v. Baersche Entwickelungsperiode, diejenige der Furchung schafft aus dem befruchteten Ei, das schon eine primäre (vom protoplasmareicheren zum

dotterreicheren Eipol ziehende) Eiachse zu erkennen gibt, durch aufeinanderfolgende Zellteilungen (Furchung des Eies) zunächst ein noch sehr gleichartiges Material an einzelnen Bausteinen, d. h. an Furchungszellen (= Blastomeren), auf die sich die vom Ei überkommene monaxone Anordnung überträgt. Der obere „animale" Pol der Primärachse läßt sich an den Furchungsstadien, ebensowohl wie auch später noch in der einschichtigen Keimblase des Blastulastadiums daran erkennen, daß an ihm die protoplasmareicheren kleineren Furchungszellen, am unteren vegetativen Pole dagegen größere Zellen mit dotterreicherem Inhalt liegen. An dieser axialen Grundform spielt sich dann schon frühzeitig die Ausbildung von Nebenachsen durch eine dem Bedarfsfalle entsprechende Anordnung der Blastomeren ab, so treten z. B. bilateral-symmetrische Blastomerenanordnungen für den Bilateraltypus auf, oder die Blastomeren gruppieren sich mehr oder weniger spiral, um einen asymmetrischen Typus zu erzeugen u. dgl. m.

2. Die zweite Entwickelungsperiode, diejenige der Keimblätterbildung, vollzieht nun an dem, aus der Furchungsperiode stammenden Blastomerenmaterial den primären Schichtenbau; es treten jetzt verschiedenartige Körperschichten, die Keimblätter des Embryos in Erscheinung; der Schichtenbau des Körpers tritt in der hierbei entstehenden Form des Keimes, dem sogenannten Gastrulastadium, besonders klar zutage. Bei allen Metazoen werden während dieser Periode früher oder später zunächst zwei Keimblätter gebildet, nämlich eine äußere Schicht, das Ektoderm und eine innere Schicht oder Zellmasse, das Entoderm, aus denen dann späterhin nach Abgabe weiterer Organanlagen die äußerste Körperschicht, die Epithelschichten der Haut bezw. die innerste Körperschicht, die innere epitheliale Darmwand, des entwickelten Tieres hervorgehen. Die außerdem noch zu schaffenden Organsysteme der Zwischenschichten (s. oben) erhalten ihre erste Lageanweisung (zwischen Ektoderm und Entoderm) durch das sogenannte Mesoderm, (= Mesoblast, Mittelblatt, mittleres Keimblatt), welches sich auf dem Gastrulastadium oder wenig später auf irgend eine Weise zwischen Ekto- und Entoderm als drittes mittleres Keimblatt hineinschiebt (vgl. den Artikel „Ontogenie" Band VII S. 263 bis 272).

3. Die Periode der Organentwickelung. In dieser werden aus den nun angelegten Körperschichten die einzelnen Organe hervorgebildet; der Bauplan des in Entstehung begriffenen Tierkörpers tritt mit der Anlage der Organe jetzt — nicht mehr bloß in den Achsen-, Symmetrie- und Schichtungsverhältnissen, sondern auch in Anzahl und Lagerung der in Entstehung begriffenen Einzelorgane — deutlicher hervor. Durch „differentielles Wachstum", d. h. durch eine ungleiche Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstumsdauer der verschiedenen Konstituenten von Ekto-, Ento- und Mesoderm entstehen nämlich Faltungen[1]) der Keimblätter oder lokalisierte Zellschichtverdickungen, die nach einer mehr oder weniger deutlichen Abgrenzung von den embryonalen Nachbardistrikten die ersten Anlagen der definitiven Organe darstellen. Der Prozeß führt von einfachsten Anlagen zu immer komplizierteren Bildungen und bringt schließlich die definitive Gestaltungsform der einzelnen Organe für das entwickelte Tier zustande, zugleich wird auch die äußere Körpergestalt des Tieres erreicht.

4. Die Periode der histologischen Differenzierung. Verhältnismäßig spät, erst dann, wenn die Organe des Embryos sich anschicken, zur selbständigen Ausübung ihrer Funktion überzugehen, werden, durch das Funktionieren (funktionelle Anpassung von Roux) gefördert, die histologischen Details der Organe bezw. ihrer Gewebe und Zellen, zur Ausbildung gebracht. Während die Zellen der früheren Perioden einen mehr gleichartigen wenig differenzierten kurzweg als „embryonalen Charakter" bezeichneten Eindruck machen, werden sie jetzt äußerst verschieden; Interzellularsubstanzen treten in manchen Geweben auf; gewisse Zellen bewimpern sich, andere werden zum Ausgangspunkt von Nervenfibrillen, andere erzeugen Muskelfibrillen; die Drüsenzellen zeigen die ersten Spuren ihres charakteristischen Inhaltes, Pigmentzellen speichern Farbstoffe auf u. dgl. m.

So wird der Bauplan im Embryonalleben schließlich bis zur Erkennbarkeit der Spezies vollendet, nachdem er in der ersten Periode seine Achsenverhältnisse, in der zweiten seine Schichtenbildung, in der dritten seine Organverteilung, in der vierten seine Organausbildung erlangt hat.

4. Bauplan und Phylogenie. Allgemeine aufeinanderfolgende Stadien der Ontogenie pflegen nach dem von Haeckel formulierten „biogenetischen Satz" Zustände der Phylogenie, d. i. der Stammesentwickelung, mehr oder weniger deutlich wiederzuspiegeln. Es läßt sich demnach erwarten, daß die im vorigen Abschnitt behandelten Vorgänge sich in ihren einzelnen Etappen

[1]) Diese Faltungen werden als Aus- oder Einstülpungen bezeichnet je nachdem, ob sie die betreffenden Zellagen von der Prinzipalachse entfernen oder ob sie sie ihr nähern.

auch in der Stammesgeschichte der Tiere wieder erkennen lassen, und daß aus der Stammesgeschichte heraus vielleicht, da die Einzelstadien als vollentwickelte Tierformen anpassungsgerecht den Anforderungen der Außenwelt zu genügen haben, sich die Faktoren auffinden lassen, welche zur Ausbildung der verschiedenartigen S. 965 genannten Baupläne geführt haben. Diese Erwartung erfüllt sich bis zu ziemlich weitgehendem Grade.

Prüft man die Hauptbaupläne mit Ausschluß des phylogenetisch bedeutungslosen asymmetrischen Typus in der angegebenen Richtung, so ergibt sich, daß die für verschiedene Tierformen ungleiche Art des Nahrungserwerbes, ob festsitzend, ob schwimmend, ob kriechend, einen tiefgreifenden Einfluß auf die Ausbildung der verschiedenartigen Baupläne und ihrer differenten Körperregionen gehabt haben muß.

a) Der anaxone Typus kommt in seiner ursprünglichsten Form im Reiche der Protozoen bei den, systematisch als unterste Klasse geführten, Rhizopoden und auch hier nur bei deren unterster Ordnung, den Amöbinen, vor, macht aber auch hier schon gelegentlich höheren Typen Platz; eine Amöbe, die nach allen — nicht nach bestimmten — Seiten hin ihren Körper auszudehnen vermag, ist anaxon; es gibt unter den Amöben aber auch bereits solche mit festerem Ektoplasma, die namentlich, wenn sie in bestimmter Richtung vorwärtskriechen, eine in dieser Richtung liegende Hauptachse erhalten, und dann den höheren Zustand eines monaxonen Bauplanes annehmen, der sich selbst bis zu einem vorübergehenden oder dauernden Bilateraltypus erheben kann. Letzterer verschafft sich dann auch im Bereich der Protozoen in der Klasse der Flagellaten und Ciliaten mannigfache Geltung.

Dieser anaxone Typus kehrt im Bereiche der Metazoen in deren niederstem Stamme, den Spongien wieder, die in gewissem Sinne als Kolonien von, allerdings in der Regel einer befruchteten Eizelle (exklusive Gemmulabildung) entstammenden und nach verschiedenen Richtungen hin differenzierten Amöbinen und Flagellaten — nicht nur, wie vielfach behauptet worden ist, von Flagellaten allein — angesehen werden können. Unter anderem bekunden hier vor allem die in ihren Frühzuständen „amöboid beweglichen" Eier noch deutlich einen anfänglich anaxonen Ausgangszustand, der aber bei weiterer Entwickelung dem homaxonen und schließlich vorübergehend oder sogar dauernd dem monaxonen radiärsymmetrischen Typus das Feld räumen kann. Die im anaxonen Zustand verharrenden Spongien, welche das Hauptkontingent des ganzen Spongienstammes ausmachen, sind nicht nur in ihrem äußeren Wachstum anaxon, sondern auch ihr inneres Kanalsystem, ihr Ernährungssystem durchzieht mehr oder weniger regellos, d. i. ohne an bestimmte Körperachsen gebunden zu sein, die Zellkolonie, um an ganz verschiedenen Stellen in Gestalt der sogenannten Geißelkammern die Nahrung aufnehmenden Teile des Spongienkörpers aufzustellen. Das dem Darm und Magensystem äquivalente Organsystem ist mit anderen Worten bei diesen Spongien im Unterschied zu wenigen anderen dieses Stammes und zum Unterschied zu dem in manchen Beziehungen nahestehenden Stamm der Cnidarier und aller übrigen Tierstämme noch nicht zu einem Organ zentralisiert, sondern polyzentrisch in dem Zellenstaate zerstreut. Nur bei den wenig zahlreichen monaxonen Spongienformen kann sich in Einzelfällen mit der Monaxonie auch gleichzeitig eine einheitliche Zentralisation des Ernährungssystems anbahnen; voll erreicht aber wird diese Zentralisation erst bei den Cnidariern. Im übrigen sind anaxone Zustände ganz auf die noch unbefruchteten Frühstadien der Eier — einzelne Gewebezellen (Leukocyten usw.) kommen hierbei nicht in Betracht, da es sich naturgemäß hier nur um die Vertretungen von Individualitäten nicht von bloßen Gewebeelementen handeln kann — von relativ niedrigstehenden Metazoen beschränkt (amöboide Eier von Hydrozoen), die aber auch dann späterhin diesen Primitivzustand mit höheren Bauplänen der Homaxonie und immer auch letzten Endes der Monaxonie vertauschen.

b) Der homaxone Typus ist als Dauertypus nur im Bereich der Protozoen bei vielen Heliozoen und manchen Radiolarien vertreten; offenbar bei solchen freischwebenden Formen, deren Körper von den einheitlichen Verhältnissen des Außenmediums von allen Seiten in gleicher Weise beansprucht wird, so daß er mit einem nach allen Seiten hin gleichgeschichteten Ausbau geantwortet hat. Aber auch schon in diesen Protozoenabteilungen führt die Ermöglichung eines rascheren Aufsteigens und Absinkens, einer Fortbewegung in bestimmter Richtung, in der Mehrzahl der Fälle zu einem Verlassen der Homaxonie und zur Erreichung einer mehr oder weniger ausgesprochenen Monaxonie, die sich bis zu annähernder Bilateralität steigern kann.

Unsicher ist es, ob nicht auch einige Durchgangsstadien der Eier bei niederen Metazoen den homaxonen Typus vertreten — oft ist nämlich die Heteropolität der Eier nur sehr gering, zuweilen kaum oder gar nicht zu erkennen, so daß eine klare Entscheidung in dieser Sache unmöglich werden

kann. Auch die dem Blastulastadium als phylogenetisches Ebenbild meist an die Seite gestellte Volvoxflagellatenkolonie, erscheint als eine der Vielheit der Blastulazellen äquivalente Kolonie (aber nicht in ihren Einzelpersonen) bei einzelnen Spezies im homaxonen Grundplan.

c) Der monaxone oder radiärsymmetrische Grundplan findet sich außer den oft etwas unsicheren Fällen bei Eiern in ursprünglicher Form nur bei der Mehrzahl der Cnidarier, als sekundäre Anpassung, wie man annimmt, nach Erledigung bilateraler Larvenstadien weiterhin auch bei den Echinodermen.

Von diesem Typus ist anzunehmen, daß er sich unter dem Einfluß der Festheftung bei den Cnidariern erstmalig entwickelt bezw. von den Eizuständen auf die entwickelten Tiere übertragen hat. Für einen festsitzenden Organismus, dem die Nahrung durch die Strömungen des Wassers zugetragen wird, muß es von großem Vorteil werden, wenn er um die Oeffnung seines einheitlich zentralisierten Ernährungsapparates, um den Mund herum, Greif- und Fangorgane, Tentakel hervorbildete, die sich durch gleichmäßige Verteilung nach allen Richtungen hin, rings um den zu versorgenden Mund herum nach allen Seiten, hin gleichmäßig betätigen konnten. Hiermit aber erscheint die Grundlage zur Radiärsymmetrie gegeben, wie sie die Polypenstadien vorführen; es existiert nur eine heteropole Hauptachse, die durch den Festheftungspunkt und die Mundöffnung des Polypen zieht; die durch die Tentakel festgelegten Nebenachsen bleiben bei ringsum gleichartiger Beanspruchung isopol. Aus derartigen festsitzenden polypenartigen Organismen sind aber sicher die freischwimmenden medusenartigen Cnidarier hervorgegangen; sie haben die Hauptachse der ursprünglichen Polypenstadien in die Bewegungsrichtung eingestellt und bei ihrer pelagischen Lebensweise in dem allseitig gleichmäßige Anforderungen stellenden Wasser auch ihre gleichartig beanspruchten Antimeren in gleichartiger Verfassung erhalten, so daß keine heteropolen Nebenachsen zur Entwickelung kamen.

Schwerer verständlich und ungenügender erforscht ist die Radiärsymmetrie der Echinodermen; wahrscheinlich ist auch diese durch Anpassung an eine festsitzende Lebensweise entstanden; Bilateralformen (Echinodermenlarven) scheinen sich festgesetzt zu haben, denn die älteste Echinodermenklasse (die Pelmatozoa) zeigt fast ausschließlich noch diese Lebensweise. Es ist deshalb die Annahme nicht abzuweisen, daß die übrigen freilebenden Echinodermenklassen ihren Strahlenbau ursprünglich festgehefteten Vorfahren verdanken. „Daß sie ihn nicht wieder verloren haben, hängt einerseits damit zusammen, daß er den Gesamtbau schon zu intensiv beherrschte, um völlig rückgängig gemacht zu werden, andererseits jedoch auch mit der relativ geringen Beweglichkeit dieser Tiere. Dennoch wurde er bei den freibeweglichen Echinodermen zum Teil wieder sekundär bilateral modifiziert, wie die irregulären Seeigel und zahlreiche Holothurien zeigen“ (Bütschli).

d) Unter welchen Anpassungen der disymmetrische Typus der Aktinien, Korallen und Ctenophoren entstanden zu denken ist, ist noch wenig diskutiert. Man darf vielleicht annehmen, daß die schlitzförmige Streckung des Schlundrohreinganges die sich bei allen hierher gehörigen Formen findet, zunächst vielleicht nur zur Ermöglichung einer kräftigeren Schluckwirkung[1]) den ersten Anstoß zur Ausbildung dieser Art von Symmetrie geführt hat, deren Medianebene durch die Richtung des Schlundschlitzes bestimmt wird.

Diese Streckung des Mundeinganges ist möglicherweise auch in anderer Richtung von weittragender Bedeutung geworden. Bütschli macht darauf aufmerksam, daß der schlitzförmige Urmund gewisser Anthozoen schon eine Art Differenzierung in einen einführenden und ausführenden Abschnitt, also mit anderen Worten in einen Mund und Afterabschnitt, erkennen läßt, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, daß die Mund- und Afteröffnung der übrigen systematisch höher stehenden Metazoen sich aus den beiden Schlitzenden eines ursprünglich einheitlichen langgestreckten Urmundes entwickelt hätten. „Man kann sich vorstellen, daß der Urmund der primitivsten Bilaterien sich lang spaltförmig über die Bauchseite erstreckte und sich vorn zu einer Einfuhr-, hinten zu einer Ausfuhröffnung etwas erweiterte. Eine mittlere Verwachsung dieses schlitzförmigen Urmundes führt dann direkt zu einer Sonderung in Mund und After.“ Einzelne Ergebnisse der Ontogenie zeigen einen solchen Vorgang in der Tat (Protracheata). Die Hervorbildung des Mundes aus dem Urmunde der Gastrula bei den sogenannten Protostomia oder Hypogastrica (= Würmer, Arthropoden, Mollusken, Brachiopoden, Bryozoen exkl. der Entoprocta) einerseits, sowie die Bildung des Afters aus dem Urmunde der Gastrula bei den Deuterostomia oder Pleurogastrica (= Enteropneusta, Echinodermata, Chaetognatha, Chordata) andererseits, die sich sonst nur schwer verstehen lassen, fänden hierdurch eine gemeinsame Erklärungsbasis.

Die Erleichterung des Schlingaktes durch Streckung der Mundpforte, die den fest-

[1]) Eine langgestreckte Schleife läßt sich leichter zusammenpressen als ein kreisrunder Ring.

sitzenden Aktinien und Korallen die Bewältigung von größeren ihnen zugeschwemmten Beutestücken ermöglicht, kann auch bei den freischwimmenden Ctenophoren den Anlaß zur Ausbildung ihrer durch die eventuelle Entwickelung zweier langer Fangtentakel, sowie durch die Komplikation ihrer Magengefäße und Rippengefäße, der Ruderplättchenreihe u. dgl. weiter geförderten Bisymmetrie gegeben haben. Das ringsum gleichgeartete Wassermedium erforderte beim Schweben, damit das Gleichgewicht und die Schweberichtung nicht gestört wurde, eine isopole Ausbildung der Nebenachsen, d. h. eine auf gegenüberliegenden Körperseiten auf gleichlangen Hebelarmen um die Hauptachse herum aufgestellte Organverteilung; die Hauptachse bestimmt die Schwimmrichtung.

e) Kein Zweifel herrscht darüber, daß der, allen über den Coelenteraten stehenden Metazoen zukommende Bilateraltypus sich dadurch aus den vorhergenannten Bauplänen, die sich zum Teil noch in den Eizuständen der Bilaterien wieder erkennen lassen, entwickelt hat, daß die betreffenden Tierformen auf dem Boden eine kriechende Lebensweise annahmen. Die dem Boden zugewendete untere Körperseite fand an dem Boden einen festen Widerstand, auf dem sie den Körper hinschieben konnte, und bildete sich darum dem Kriechgeschäft entsprechend aus, d. h. erhielt der übrigen Körperoberfläche entgegen Besonderheiten, vor allem (den disymmetrischen Ctenophoren gegenüber) zur Vergrößerung der Kontaktfläche eine starke Abflachung, die sie zur Ventralfläche machte und im Gegensatz setzte zur gegenüberliegenden Dorsal- oder Rückenseite, die mit dem Boden nicht in Berührung kam; so wurde die Dorsoventralachse heteropol. Die ursprünglichsten Bilaterien, gewisse Turbellarien, tragen ihre Mundöffnung noch ähnlich eigentümlichen Ctenophoren (Ctenoplana, Coeloplana), die eine kriechende Lokomotion begonnen haben, im Zentrum der Bauchseite, ihre Körperlängsachse ist nur wenig länger als ihre Dextrosinistralachse. Das ändert sich aber bei den übrigen Bilaterien, sie verlängern sich, um mit kleinerem Querschnitt für dieselbe Körpermasse geringeren Widerstand in dem überstehenden Wasser zu finden, in der Richtung ihrer Hauptachse und zugleich wird die Mundöffnung aus ihrer zentralen Bauchstellung nach dem Vorderende des wurmförmig verlängerten Körpers hin verlagert, denn es mußte vom wesentlichen Vorteil sein, wenn der Mund bei der Vorwärtsbewegung des kriechenden Tieres möglichst rasch auf seine Beute stieß und wenn die Beute nicht erst durch Berührung mit zur Ergreifung nutzlosen Körperteilen verscheucht oder weggestoßen zu werden in Gefahr lief, ehe sie dem Munde anheimfiel. Zugleich kommen bei den Bilaterien dann auch die Cerebralganglien und die Hauptsinnesorgane (Augen, Tentakel) an den vordersten Körperabschnitt zu liegen, weil sie als Befehlsstelle bezw. als Kundschaftsorgane die fremde Umgebung zuerst beschreiten müssen, um den nachrückenden übrigen Körper bei seinen Bewegungen in zweckmäßiger Weise zu führen. So sind denn auch die Tendenzen zur Kopfbildung bereits in der Kriechbewegung der ersten primitiven Bilaterien gegeben.

Neben der Kopfbildung, die im Einklang mit der gegebenen Erklärung nur bei sekundär sich festsetzenden Formen (Bryozoen, Brachiopoden, Acephalen) verloren geht, zeigen die weitaus meisten Bilaterien eine allerdings sehr verschiedengradige Metamerie, die bei den niederen Gruppen (Gliederwürmern) im allgemeinen eine homonome bei höheren (Arthropoden, Vertebraten) eine heteronome zu sein pflegt. An dieser Metamerie scheinen vor allen Dingen die dem Mesoderm entstammenden Organanlagen beteiligt und es kann kaum verkannt werden, daß auch bei der erstmaligen Entstehung der Metamerie die von mesodermalen Muskeln bestimmte Bewegungsart der betreffenden Tiere von ebenso maßgebender Bedeutung war wie bei Ausbildung der Achsen und Symmetrieverhältnisse; offenbar erhielt der Körper (vgl. den Artikel „Bewegungsorgane der Tiere“ Bd. I S. 1128) durch seine Zerlegung in mehr oder weniger gegeneinander verschiebbare hintereinanderliegende Abschnitte eine größere und wirkungsreichere Bewegungsfreiheit, deren Leistungsfähigkeit noch dadurch gesteigert wurde, daß der ursprünglich einheitliche Muskelschlauch bei der Segmentierung in viel wirksamere, die Einzelsegmente gegeneinander bewegende Muskelgruppen zerfiel. Die lange Körperform (Wurmform), welche die primitiveren Bewegungsarten des Kriechens oder Schlängelns förderte, setzte aber ihre Träger der Gefahr des Zerreißens aus, und man hat darum auch darauf hingewiesen, daß eine Uebertragung des metameren Baues von den Muskellagen aus auch auf andere Organsysteme einen Vorteil bei Verlusten von Körperpartien biete, indem ja hierbei stets ein Teil der metameren Organe den zerrissenen Tieren oder Tierstücken erhalten bliebe.

Auch bei der weiteren Fortbildung der Bilaterien spielt die Lokomotion die wichtigste Rolle. Die Segmente bilden zur Unterstützung oder zur ausschließlichen Erzeugung der Bewegung bei Arthropoden und Vertebraten bestimmte Gliedmaßen Extremitäten aus, welche mehr und mehr

die zur Lokomotion erforderliche Muskulatur von der Hauptachse des Rumpfes nach den Extremitäten hinüberziehen. In gleichem Maße, wie auf diese Weise die Bedingungen zur Ausführung von schwierigeren und vollkommeneren Arten der Lokomotion erreicht werden, verliert im allgemeinen die Segmentierung des Rumpfes die Verschiebbarkeit und Gleichartigkeit der Teile mehr und mehr, es werden fester und in verschiedener Weise zusammengeschlossene Körperregionen, als Kopf, Brust, Lendengegend, Schwanz, Abdomen, Postabdomen u. dgl. gebildet oder mit anderen Worten, die vorher homonome Rumpfgliederung wird heteronom, indem einzelne Körperregionen in höherem oder geringerem Grade der Beteiligung an der Lokomotion entzogen (Kopf, Abdomen der Insekten usw.) und in andere Berufe eingestellt oder in bestimmten Berufen stärker als in anderen spezialisiert werden; in der Regel wird dabei der Körper um so mehr verkürzt, je mehr die Lokomotion den Extremitäten überantwortet wird.

5. Bauplan und Regenerationsfähigkeit sowie Proliferationsfähigkeit. Individualität und Stockbildung. Vergleicht man, der Systematik folgend, die Körperregionenbildung bezw. den Bauplan der niederen Tiergruppen mit denjenigen von höheren, so ergibt sich, daß sich die Komplikation des Bauplanes mit zunehmender Höhenstellung in der Systematik in zweierlei verschiedener Weise immer mehr und mehr steigert. Der Bauplan der Tiere legt sich erstens mit steigender systematischer Höhe neue Organsysteme oder Organe zu (z. B. Nervensystem bei den Spongien noch fehlend, bei Cnidariern aber vorhanden; Blutgefäßsystem bei den niederen Plattwürmern fehlend, bei den Nemertinen vorhanden; Wirbelbildungen bei den niederen Chordaten fehlend, bei den höheren vorhanden u. dgl. m.); die neuen Organe und Organsysteme erscheinen zunächst in wenig differenziertem Zustand, mehr gleichmäßig entwickelt, und sehr häufig auch in größerer Anzahl, um zweitens in den höheren Zuständen alsdann zwar an Zahl ab-, an Differenzierung aber zuzunehmen.[1] Die progressive Differenzierung in den Organsystemen der verschiedenen Baupläne hat eine Reduktion der Anzahl gleichwertiger Anteile der betreffenden Organsysteme zur Folge. Diese Tatsache steht wahrscheinlich mit der auch sonst beobachteten im Zusammenhang, daß eine höhere Differenzierung (d. h. eine stärkere Ungleichwertigkeit der Bauelemente) organismischer Einheiten irgendwelcher Art in der Regel mit einer geringeren Vermehrungsfähigkeit derselben quittiert werden muß; ganz einerlei, ob es sich dabei um Zellen, Organteile, Organe, Körpersegmente oder ganze Individuenkomplexe handelt. Die Vermehrungsfähigkeit der organismischen Substanz nimmt mit der Höhe ihrer Differenzierung im allgemeinen ab und bleibt also in der Regel um so größer, je geringer die Differenzierung ist; darum können einfachere weniger differenzierte Organe in größerer Zahl aufgestellt werden (höhere Segmentzahlen in der Regel bei niederen Formen). Hiermit im Zusammenhang steht aber auch der Grad der Regenerationsfähigkeit und mit diesem wiederum Teilungs- und Knospungsvermögen sowie die Befähigung zur Stockbildung, worauf noch kurz einzugehen ist.

Je verschiedenartiger die Organe oder die Segmente als Körperregionen geworden sind, um so mehr sind sie, um normal funktionieren zu können, auf ihr gegenseitiges Ineinandergreifen angewiesen, um so einheitlicher zusammengebunden erscheint das Tierganze, so daß die einzelnen Teile nur im Zusammenhange normal weiter existieren können. Umgekehrt ist der Zusammenhalt der Teile um so loser, je gleichartiger sie sind, denn um so leichter können bei einer Körperscheidung (künstlicher Zerreißung etwa) die erhalten gebliebenen Teile die Arbeit der verloren gegangenen aus eigenem Betriebe wieder ersetzen und um so leichter auch können im allgemeinen die (ja einfacheren) Organe wieder erzeugt, d. h. regeneriert werden. So zeigt sich in erster Linie, daß mit der steigenden Komplikation im allgemeinen die Regenerationsfähigkeit abnimmt. Die homonom gegliederten Regenwürmer z. B. ergänzen mit größter Leichtigkeit durch Zerreißen entstandene Bruchteile ihres Körpers zu neuen Tieren; die heteronomen Arthropoden dagegen sterben mehr oder weniger rasch nach einer derartigen Zerreißung. Die im allgemeinen noch weniger differenzierten jugendlichen Stadien der Tiere sind fast immer regenerationsfähiger als ältere Stadien der gleichen Tierart. Es zeigt sich in zweiter Linie aber auch, daß die

[1]) Z. B. diffuses Nervensystem der Cnidarier, das sich zuweilen zu einzelnen Strängen sammelt; dann Differenzierung von Ganglien und Nerven bei den höheren Würmern; oder polyzentrisches Ernährungssystem der Spongien, dann monozentrisches aber höher differenziertes Ernährungssystem der Cnidarier und aller höheren Metazoen; oder die Parapodien der Anneliden, dann zahlreiche einfach gegliederte Extremitäten der Myriopoden, dann die in der Anzahl reduzierten aber in ihren einzelnen Abschnitten viel höher differenzierten Gliedmaßen der übrigen Arthropoden u. dgl. m.

Tiere mit geringer differenziertem Bauplan — die unteren Metazoenstämme und zuweilen auch die noch nicht gleichermaßen wie die erwachsenen Tiere differenzierten Embryonalzustände einiger höheren (z. B. Schlupfwespen Encyrtus, Polygnotus. Vgl. den Artikel „Fortpflanzung“ Bd. IV S. 312; junge Entwickelungsstadien von Ascidien und Dolioliden, Embryonen der Gürteltiere) die leichtere Vermehrungsfähigkeit und die größere Wiederaufbaubefähigung ihrer geringeren Differenzierung aus eigenem Anlaß zu ungeschlechtlichen Fortpflanzungsarten benutzen können, welche den vollentwickelten Tieren der höher organisierten Metazoenstämme mit ihrer stark heteronomen Körperregionenbildung ganz fehlen. Es werden bei diesen Fortpflanzungsvorgängen, den sogenannten Proliferationen, nicht bloß einzelne (wie bei der Metamerenbildung), sondern schließlich alle Körperteile vom Muttertier bezw. vom Embryonalstadium aus durch geeignetes Wachstum der vorhandenen gleichnamigen Gewebe aufs neue erzeugt. Es entstehen Teiltiere und Knospen, die sich in vielen Fällen nicht voneinander trennen und alsdann sogenannte Stöcke erzeugen.

Solche durch vollkommene Teilung oder viel häufiger durch unvollkommene, d. h. nicht mit Abtrennung verbundener Knospung entstandene Tierstöcke (bei Cölenteraten, Bryozoen, Salpen) liefern dann häufig auf Grund einer verschiedenartigen Umbildung des noch nicht einseitig differenzierten Ausgangsmateriales sehr „verschiedengestaltete“, mehr oder weniger selbständige Bestandteile des Stockes, die man im Unterschied zu den sonst vorkommenden, einen abgeschlossenen Bauplan repräsentierenden, „Individuen“ als „Personen“ zu bezeichnen pflegt und die als different gestaltete Personen alsdann in einem derartigen „polymorphen“ Tierstocke (vgl. den Artikel „Polymorphismus“ Bd. VII S. 1012 bis 1017) ganz verschiedene Aufgaben zu versehen haben. Diese Personen vertreten zwar morphologisch eine gewisse, manchmal recht hochgradige Individualität, sind aber im Unterschied der einzeln gegen die Außenwelt abgegrenzten Individuen in größerer Zahl auf einem gemeinsamen Leib vereint und verhalten sich physiologisch zu diesem gemeinsamen Leibe[1]) wie Organe zu einem Organismus. Soweit in einzelnen Fällen dieser Polymorphismus aber auch gehen mag (z. B. bei den Siphonophoren), so ist es in den meisten Fällen doch möglich gewesen, auch den mehr oder weniger reduzierten Bauplan sehr aberranter Personenformen auf den dem ganzen Tierstamm gemeinsamen Bauplan als Ausgangspunkt für besondere Anpassungen zurückzuführen. So lassen sich die Schwimmglocken der Siphonophoren als in ihrer Organisation reduzierte Medusen (ohne Proboscis), die sogenannten Deckstücke derselben gleichfalls als medusenartige Tiere, die jedoch nur noch zu Gallertplatten ohne Ringkanal, Muskulatur und Glockengestalt entwickelt sind, auffassen; die Freßpolypen und die stark vereinfachten Taster stellen Polypenformen dar, so daß bei den Siphonophoren der monaxone radiäre Bauplan in den beiden Grundgestalten des Polypen und der Meduse wie auch sonst bei den übrigen Cnidariern trotz mannigfacher Anpassungsveränderungen und Reduktionen fast durchaus zu erkennen bleibt.

Bei so weitgehendem Polymorphismus, wie er sich bei manchen Siphonophoren findet, können die Stöcke den Eindruck einheitlicher Individuen mit einer Vielheit von Organen machen; die Personengruppierung am Stocke trägt dann einen Bauplan für sich, der unabhängig von dem Bauplan der Personen auch einem anderen Typus als die Einzelpersonen folgen kann, so bringen die Pennatuliden und Siphonophoren in ihrer Stockbildung vielfach einen mehr oder weniger vollkommenen bilateralen Aufbautypus zuwege, ohne dadurch die Personen des Stockes dem für die Cnidarier sonst maßgebenden Radiärtypus zu entfremden. Die oben angegebenen Grundtypen gelten für die Individuen und Personen eines Stockes, sind aber für die spezielle Anordnung dieser Lebenseinheiten in den Kolonien und Stöcken nicht maßgebend.

Literatur. **O. Bütschli,** *Vorlesungen über vergleichende Anatomie, S. 6—29. Leipzig 1910.* — **C. Claus,** *Lehrbuch der Zoologie, 3. Aufl., S. 14—18. Marburg und Leipzig 1885.* — **C. Gegenbaur,** *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere, S. 55—61. Leipzig 1898—1901.* — **A. Goette,** *Lehrbuch der Zoologie, S. 58—62, 95, 123—126. Leipzig 1902.* — **E. Haeckel,** *Generelle Morphologie der Organismen, 4. Buch. Berlin 1866.* — **B. Hatschek,** *Das neue zoologische System, S. 22. Leipzig 1911.* — **K. Heider,** *Entwicklungsgeschichte und Morphologie der Wirbellosen. In: Kultur der Gegenwart, Teil III, Abteil. IV, 2, S. 176—184, 208. Berlin und Leipzig 1913.* — **R. Hertwig,** *Lehrbuch der Zoologie, 10. Aufl., S. 120—124. Jena 1912.* — **E. Korschelt und K. Heider,** *Lehrbuch der vergleichenden Entwicklungsgeschichte der wirbellosen Tiere, Heft 1, Einleitung S. I bis XII. Jena 1890.* — **F. E. Schulze,** *Ueber die Bezeichnung von Lage und Richtung im Tierkörper. Verhandl. deutsch. zool. Gesellsch.; 3. Jahresversamml. zu Göttingen 1893, S. 6—11. Leipzig 1894.* — **J. W. Spengel,** *Betrachtungen über die Architektonik der Tiere. In: Zool.*

[1]) Die gemeinsamen Leibesteile der Personen im Stock können dabei bis zu strangförmiger Dünnheit herabgehen.

Jahrb. (Suppl. VIII, Festschrift für Möbius) 1905, S. 639–654. — ***H. E. Ziegler,*** *Zoologisches Wörterbuch. Jena 1909.*

L. Rhumbler.

Kosmogonie.

1. Allgemeine Betrachtungen. a) Unwahrscheinlichkeit eines bestimmten Anfangs- und Endzustandes. Die aus dem zweiten Hauptsatz der kinetischen Wärmetheorie sich ergebenden Schwierigkeiten. b) Notwendigkeit der Annahme eines periodischen Charakters der kosmischen Veränderungen. c) Einwürfe gegen die Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes. 2. Die Entstehung des Sonnensystems. a) Kants Hypothese. b) Laplaces Hypothese. c) Fayes Hypothese. d) Hypothesen von du Ligondès und Lockyer. e) Sees Hypothese. f) G. H. Darwins und Poincarés Untersuchungen. g) Planetesimalhypothese von Moulton und Chamberlin. 3. Aenderung des physikalischen Zustandes der Erde durch astronomische Einflüsse. 4. Zukunft des Sonnensystems.

1. Allgemeine Betrachtungen. 1a) Unwahrscheinlichkeit eines bestimmten Anfangs- und Endzustandes. Die aus dem zweiten Hauptsatz der kinetischen Wärmetheorie sich ergebenden Schwierigkeiten. Unter Kosmogonie, der Lehre von der Entstehung der Welt, kann man nicht gut etwas anderes verstehen als die Darlegung, wie der heutige Zustand der Welt, der auf uns, was schon das Wort Kosmos besagt, den Eindruck der Ordnung macht, aus früheren, vielleicht weniger geordneten, bis in eine beliebig entfernte Vergangenheit zurückliegenden Zuständen hervorgegangen ist. Denn auf Grund zahlloser physikalischer und chemischer Versuche nehmen wir heute an, daß Materie weder geschaffen, noch vernichtet werden kann. Eine dem heutigen Stand der Wissenschaft gerecht werdende Kosmogonie kann daher nicht von einem Weltenanfang ausgehen.

Aber nicht nur die Materie, auch die Energie, die zum Teil aktuelle, zum Teil potentielle Kraftäußerung der Natur, nimmt die heutige Naturwissenschaft als konstant, als einer Vermehrung oder Verminderung nicht fähig an. Nur Umwandlungen der verschiedenen Energiearten ineinander kommen vor, wobei die zahlenmäßig ausdrückbare Aequivalenz der einzelnen Energiearten stets gewahrt bleibt. Die Wärme, welche nötig ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° zu erhöhen, ist imstande, die Masse von 427 kg um 1 m zu heben, und umgekehrt wird durch den Fall einer Masse von 427 kg um 1 m auf eine feste Platte jene Wärme erzeugt, durch welche 1 kg Wasser auf eine um 1° höhere Temperatur gebracht werden kann. Daß wir, worauf Ostwald hinweist, die Materie auch nur durch ihre energetische Betätigung wahrnehmen, möge hier wenigstens Erwähnung finden.

Alles Geschehen in der Welt ist eine Umwandlung von Energie, es geht beim fallenden Körper Gravitationsenergie in Bewegungsenergie und beim Aufprall diese in Wärmeenergie über, bei der Zersetzung des Radiums chemische Energie in strahlende Energie, beim Elektromotor elektrische Energie in Bewegungsenergie usw. Bei den Ueberführungen der Energiearten ineinander hat sich aber herausgestellt, daß jede Energieart schließlich vollständig in Wärme, nicht aber Wärme — wenn nicht von außen wieder Kraft zugeführt, neue Arbeit geleistet wird — restlos in eine andere Energieart übergeht. Stets wird bei der letzteren Umwandlung ein Teil der Wärme dazu verwandt, die Temperatur der die Umgebung bildenden Körper zu erhöhen. So wird die einer Dampfmaschine zugeführte Wärme nicht vollständig, sondern nur etwa zum fünften Teil in Arbeit verwandelt, der übrige Teil erwärmt das Kühlwasser. Nehmen wir den Fall an, daß ein Himmelskörper sich in einen kosmischen Nebel hineinbewegt, so kann seine ganze Bewegungsenergie in Wärmeenergie nach Maßgabe des Wärmeäquivalentes umgewandelt werden, er befindet sich jetzt in dem Nebel in Ruhe, besitzt aber eine erhöhte Temperatur. Dehnt er sich nun infolge derselben aus, so setzt sich nur ein Teil der Wärmeenergie in Bewegungsenergie um, der andere Teil wird zum Ausgleich der Temperatur mit der Umgebung verwandt, und ist dieser Ausgleich erfolgt, so verharrt das System in Ruhe, so lange nicht von außen eine erneute Einwirkung erfolgt.

Der Teil der inneren Energie eines Körpers welcher nicht mehr in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann, wird bekanntlich Entropie genannt, und das Gesetz von der Unmöglichkeit einer vollständigen Umwandlung der Wärme in eine andere Energieart oder, wie man es auch ausdrückt, von der fortwährenden Zunahme der Entropie bildet den zweiten von Clausius aufgestellten Hauptsatz der kinetischen Wärmetheorie, während der erste Hauptsatz sich auf die Aequivalenz der verschiedenen Energiearten bezieht. Als eine unmittelbare Folge des zweiten Hauptsatzes ergibt sich, daß die Wärme im Weltall immer zunehmen muß auf Kosten der anderen Energiearten, weil eben diese sich, wozu im Lauf der unbegrenzten Zeit sich genügend Gelegenheit bietet, vollständig in Wärme verwandeln können, eine vollständige Rückverwandlung

dagegen nicht möglich ist. So würde allmählich alle Bewegung, alle elektrische Spannung aufhören, die Welt ginge dem Wärmetod, dem Zustand gleichmäßig verteilter Temperatur entgegen.

Zwar brauchte der Wärmetod nicht in endlicher Zeit einzutreten, denn wenn die Welt unendlich groß ist und in allen Teilen dieser unendlich großen Welt bewegte Massen vorhanden sind, so könnte es unendlich lange Zeit dauern, bis die gesamte Bewegungsenergie in Wärme übergeführt wäre. Aber auch wenn die Welt — was eine offene Frage ist — endlich wäre, indem dem Raum eine wenn auch noch so geringe endliche Krümmung zukäme, so daß wir in derselben Richtung fortschreitend wieder zum Ausgangspunkt zurückkämen, auch in diesem Fall würde der Wärmetod wohl erst in unendlicher Zeit eintreten, die Welt würde sich diesem Zustand wahrscheinlich asymptotisch nähern, d. h. um so langsamer, je näher sie ihm käme.

Möglicherweise könnte der Weltenraum unendlich sein, der Teil aber, auf den sich unsere Erfahrung erstreckt, unser Fixsternsystem, mit etwa vorhandenen anderen Systemen dieser Art entweder nur durch gegenseitige Bestrahlung oder überhaupt nicht in Verbindung stehen, letzteres weil der Lichtstrahl im Weltenraume eine Absorption erführe oder weil der Raum zwischen den Sternsystemen keinen Aether enthielte.

Aus der Verteilung der Sterne an der Himmelskugel und aus den Verhältniszahlen der den einzelnen Helligkeitsklassen zugehörigen Sterne hat man in der Tat den Schluß gezogen, daß unser Fixsternsystem, dem alle uns sichtbaren Sterne angehören, von endlicher Ausdehnung ist und zwar von linsenförmiger Gestalt, nach Herschel einige Millionen Lichtjahre, nach Seeliger etwa zehntausend Lichtjahre im Durchmesser der Mittelebene messend. Wäre es allein im unendlichen mit Aether gefüllten Raume vorhanden, so müßte es durch Ausstrahlung schon längst in Nacht und Kälte versunken sein. Sind außer ihm jedoch noch andere Systeme vorhanden, so können die gegenseitigen Bestrahlungen sich ausgleichen, so daß jetzt wenigstens kein Energieverlust mehr in den einzelnen Systemen stattzufinden braucht; erst recht wird kein Energieverlust eintreten, wenn aus einem der oben erwähnten Gründe kein Zusammenhang zwischen den Systemen herrscht, es werden dann aber nach dem zweiten Hauptsatz die Systeme dem Wärmetod entgegengehen.

Vielleicht noch größere Schwierigkeit als beim Ausblick in die Zukunft bietet der zweite Hauptsatz beim Rückblick in die Vergangenheit. Ist nämlich unser Fixsternsystem, wofür die meisten Gründe zu sprechen scheinen, ein abgeschlossenes, einen bestimmten, endlichen Wert der Energie besitzendes System, so müßte, da fortwährend die verschiedenen Energiearten, sei es unmittelbar, sei es mittelbar, sich in Wärme verwandeln und diese „Entwertung der Energie“ heute noch nicht ihr Ende erreicht hat, in weit entlegener Vergangenheit der Nutzungswert der Energie ein jeden angebbaren Betrag überschreitender gewesen sein, wenn wir nicht auch nach der Vergangenheit hin einen asymptotischen Verlauf der Umwandlung annehmen. Während aber ein asymptotischer Verlauf der Umwandlung der Energien in Wärme nach dem in der Zukunft liegenden Ende hin von vornherein sehr wahrscheinlich ist, da die Ausgleichung von Spannungen um so langsamer vor sich geht, je geringer diese sind, so liegt a priori kein ersichtlicher Grund vor, auch nach der Vergangenheit hin einen asymptotischen Verlauf jener Umwandlung anzunehmen. Und wenn sich vielleicht auch eine Anordnung des Stoffes und eine Verteilung der Energie denken ließe, von welcher als Grenzzustand aus vor unendlich langer Zeit die Entropie asymptotisch ihren Ausgang genommen haben möchte, so ist doch eigentlich nicht einzusehen, wenigstens nicht a priori einzusehen, warum gerade jener Zustand der Dinge und nicht ein beliebiger anderer der Ausgangszustand gewesen sein soll.

Der zweite Hauptsatz führt offenbar zu Folgerungen, welche wir nur ungern werden gelten lassen wollen; zu befriedigenderen Ansichten über den Verlauf des Weltgeschehens würden wir kommen, wenn wir ihn fallen lassen könnten, und in der Tat haben Maxwell, Fick, Arrhenius, wie wir nachher gleich sehen werden, auf die Möglichkeit von Vorgängen hingewiesen, für welche er nicht gilt.

1b) Notwendigkeit der Annahme eines periodischen Charakters der kosmischen Veränderungen. Wenn wir der Welt, worunter wir das unserer Erfahrung allein zugängliche, abgeschlossene Fixsternsystem verstehen, ewige Dauer zuerkennen, so kann sie nicht gut — denn der Gedanke eines asymptotischen Anfanges hatte etwas Unbefriedigendes — einen bestimmten Anfangszustand gehabt haben. Hätte doch wegen der mit ihrem Anfang ins Unendliche reichenden Zeit dieser Zustand ein Zustand der Ruhe sein müssen, aus dem die Welt nie hätte herauskommen können. Der Schwierigkeit der Annahme eines Anfangs- und ebenso eines Endzustandes werden wir aber überhoben, wenn wir den Zustandsänderungen, welche im Universum vor sich gehen, einen periodischen Charakter beilegen, wenn wir z. B. annehmen, daß sich

Sterne nicht nur aus kosmischen Gas- oder Staubmassen, sogenannten Nebeln, bilden, sondern auch wieder in solche übergehen können; wenn wir ferner annehmen, daß nicht nur weißglühende Sterne durch Abkühlung in gelbe, rote und endlich in dunkle Sterne sich verwandeln, sondern daß auch diesen wieder die Möglichkeit einer Rückverwandlung gegeben ist, sei es unmittelbar, indem sie etwa beim Hineinlaufen in einen kosmischen Nebel wieder auf höhere Temperatur kommen, oder mittelbar, indem sie sich bei einem Zusammenstoß in Staubmassen verwandeln, die nun durch die Gravitation sich wieder zusammenballen und dadurch ins Glühen geraten. Wie heute, so würden daher zu jeder Zeit weiße, gelbe, rote und dunkle Sterne, Sternhaufen, Nebelflecken existiert haben, das Einzelne würde sich ändern, das Ganze aber wesentlich dasselbe bleiben.

1c) Einwürfe gegen die Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes. Die Möglichkeit eines ewig dauernden Wechsels der Erscheinungen, einer periodischen Veränderlichkeit, ist aber nur dann vorhanden, wenn der zweite Hauptsatz nicht ausnahmslos gültig ist, und wie schon erwähnt, haben Maxwell, Fick und Arrhenius auch auf Ausnahmefälle hingewiesen.

Die kinetische Gastheorie gilt für den Fall, daß die einzelnen Gasmolekeln sich durcheinander bewegen wie die Mücken eines Mückenschwarmes. Die einzelnen Molekeln besitzen recht verschiedene Geschwindigkeiten, die durchschnittliche Geschwindigkeit ist es aber, welche die Temperatur des Gases bestimmt. Bei der Mischung zweier Gase von verschiedener Temperatur wird sich eine Temperatur der Gesamtmasse ergeben, welche zwischen den Temperaturen der beiden miteinander vermischten Gase liegt. Es findet ein fortwährender Austausch der Molekelgeschwindigkeiten und somit ein Ausgleich der Temperaturen statt, das ursprünglich kältere Gas wird wärmer, das ursprünglich wärmere wird kälter. Dieses Resultat stimmt aber nicht mehr in dem Falle, wo wir nicht mehr von Durchschnittsgeschwindigkeiten der Molekeln reden können. Es ist dann sehr wohl der Fall denkbar, daß ein Gas Wärme abgibt, um die Temperatur eines von vornherein schon wärmeren Körpers zu erhöhen.

Wie die Erde, so sind wohl meist die Himmelskörper mit Atmosphären umgeben, die dunklen sowohl wie erst recht die leuchtenden, die überhaupt als glühende Gasbälle zu betrachten sein dürften. Unter den Molekeln der Atmosphäre gibt es natürlich viele, welche eine die mittlere Geschwindigkeit derselben, die der Temperatur der Atmosphäre entspricht, weit überschreitende Geschwindigkeit besitzen. Gelangen solche an die obere Grenze der Atmosphäre, so ist der Himmelskörper, sowie die Geschwindigkeit ein gewisses Maß — bei der Erde 11 km, während die mittlere Geschwindigkeit der Wasserstoffmolekel 2 km beträgt — übersteigt, nicht mehr imstande, sie durch die Gravitation an sich zu fesseln, und sie werden daher in den Raum hinausfliegen. Treffen sie dabei auf einen Himmelskörper, dessen Atmosphäre eine höhere Temperatur hat als die Atmosphäre, von der jene Molekeln stammen, aber eine geringere, als wenn ihre Molekeln im Durchschnitt die Geschwindigkeit besäßen, welche jenen einzelnen Molekeln eigen ist, so haben wir hier den Fall vor uns, daß ein kühleres Gas Wärme abgibt, um die Temperatur eines wärmeren Gases zu erhöhen. Oft dürfte die Trennung der Molekel von der Atmosphäre noch durch den Lichtdruck begünstigt werden.

Bei der enorm geringen Dichte, welche die Gasnebel des Weltenraumes haben, mag diesem Fall, wo Temperaturübergänge im entgegengesetzten Sinn, als wir es zu beobachten gewohnt sind, eine große Bedeutung zukommen, denn die Molekeln an der Grenze eines solchen Nebels erfahren nur eine geringe Attraktion und haben daher leicht eine genügende Geschwindigkeit, um sich dauernd von dem Nebel zu entfernen.

Denken wir uns, daß zufällig besonders viele Molekeln in gleicher Richtung sich von der Grenze einer Atmosphäre entfernen und sich zu einem Körper vereinigen, so würde, wie der Würzburger Physiolog Fick bemerkt, Wärme ohne Kompensation in Bewegung verwandelt worden sein.

Ein anderer Fall, wo ebenfalls wie vorhin der Nutzungswert der Energie gesteigert wird, ist nach Arrhenius folgender. Wie das Spektroskop lehrt, bestehen die Gasnebel aus einem durch die beiden im grünen Teil des Spektrums liegenden Linien λ 5007 und λ 4959 angezeigten Element Nebulium, ferner Wasserstoff und Helium. Letzteres ist ein einatomiges, Wasserstoff ein zweiatomiges und Nebulium aller Wahrscheinlichkeit nach höchstens ein zweiatomiges Gas. Den ein- und zweiatomigen Gasen kommt aber eine negative spezifische Wärme zu, d. h. sie werden durch Wärmeausstrahlung wärmer, indem sie sich zusammenziehen und durch Wärmezufuhr kälter, indem sie sich dabei ausdehnen. Auch die glühenden Gase an der Oberfläche der Sterne dürften einatomig sein, so daß bei Wärmeausstrahlung der Körper sich nicht abkühlt, sondern infolge Zusammenziehung der Atmosphäre eine Temperaturzunahme erfährt. Werden daher die Gasnebel von den Fixsternen bestrahlt, so wird die Temperatur der Fixsterne erhöht, die der Gasnebel erniedrigt, der Unterschied

der Temperaturen wird also, statt sich auszugleichen, noch größer.

Auch diesem Vorgang mag eine große Bedeutung zuzuschreiben sein; die Nebelmassen erfüllen, wie sich in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr, besonders mit Hilfe der Photographie, herausgestellt hat, große Räume des Universums, sie liefern den Stoff für die sich bildenden Sonnen, wenn durch eindringende Meteore oder andere kleine Himmelskörper oder durch sonstige Zufälligkeiten Dichtigkeitszentren geschaffen werden, um die sich weitere Masse lagert; sie werden aber auch immer wieder ergänzt, wenn eindringende Körper in ihnen verbrennen, wie wir das bei der Erscheinung der sogenannten neuen Sterne zu sehen bekommen dürften. In selteneren Fällen mögen auch zwei Himmelskörper aufeinander prallen und durch den im allgemeinen exzentrischen Stoß, wie es Arrhenius' Ansicht ist, einen Spiralnebel erzeugen. Oder zwei nahe aneinander vorübergehende Sonnen wandeln sich durch ihre Anziehung, wie die später zu besprechende Moultonsche Planetesimalhypothese annimmt, gegenseitig zu Spiralnebeln um.

Ob die einer Entartung der Energie entgegenwirkenden Vorgänge, welche wir oben angeführt haben und deren Möglichkeit nicht zu bezweifeln ist, imstande sind, den Wärmetod für alle Zeiten aufzuhalten, ist natürlich nicht erwiesen, vielleicht wirken noch andere Umstände mit, die wir aber nicht zu erkennen vermögen, weil sie nur unter Bedingungen auftreten und zur Geltung kommen, die wohl im Weltenraum erfüllt sind, in unseren Laboratorien aber nicht hergestellt werden können. Jedenfalls braucht uns der unter den gewöhnlichen uns umgebenden Verhältnissen zutreffende und darum für die Technik höchst wichtige zweite Hauptsatz der kinetischen Wärmetheorie nicht zu bestimmen, den Umwandlungsprozeß der Energien auch im Weltall immer nur als in einer Richtung, im Sinne einer Entwertung der Energie vor sich gehend zu denken. Vielmehr entspricht es dem heutigen Stand der Wissenschaft, ein periodisches Werden und Vergehen des Einzelnen, eine Unveränderlichkeit des Ganzen anzuerkennen.

2. Entstehung des Sonnensystems. 2a) Kants Hypothese. Von besonderem Interesse ist für uns Menschen die Entstehung des Sonnensystems, zumal sich daraus vielleicht auch auf die weiteren Schicksale der Erde und des Menschengeschlechts ein Schluß ziehen läßt. Solange das Band jedoch, welches die verschiedenen, dem Sonnensystem angehörenden Körper, also Sonne, Planeten, Monde und vielleicht auch Kometen aneinander knüpft, das Gravitationsgesetz, nicht gefunden war, mußte man sich den Mechanismus als einen allzu komplizierten vorstellen, um über seine Entstehung eine Vermutung wagen zu können. Descartes (1596 bis 1650) betrachtete die Sonne als den Mittelpunkt einer Wirbelbewegung, durch welche die Planeten zu ihren Umläufen um die Sonne gezwungen würden, die Planeten aber bildeten wiederum die Mittelpunkte kleinerer Wirbel, welche die Monde in ihren Bahnen erhielten. Die Frage nach der Entstehung dieser Wirbel warf man jedoch so wenig auf, wie zur Zeit der alten Griechen die Frage nach der Entstehung der 27 Sphären des Eudoxus, die dieser selbst vielleicht nur als geometrische Gebilde angesehen wissen wollte, die aber von seinen Nachfolgern als wirklicher Mechanismus aufgefaßt wurden.

So war Kant (1724 bis 1804) der erste, der den Versuch unternahm, auf dem Boden des Newtonschen Gravitationsgesetzes den heutigen Zustand des Sonnensystems aus einem Zustand, der in längst vergangenen Zeiten herrschte, abzuleiten. Eine wissenschaftliche Erklärung der im Sonnensystem herrschenden Ordnung durfte auch nach Kants Ansicht nur eine mechanische sein. Für ein Werk des Zufalls konnte man das System unmöglich halten. Dagegen sprach, worauf schon Buffon (1707 bis 1788) in seiner Histoire naturelle hingewiesen hatte, die gleiche Bewegungsrichtung sämtlicher Planeten und, soweit sie zu Kants Zeiten entdeckt waren, auch sämtlicher Monde um ihre Zentralkörper, ferner die in diesem nämlichen Sinn erfolgende Rotation der Sonne, der Erde, des Erdmondes, des Mars, Jupiter und Saturn, dann die nahe zusammenfallenden Bahnebenen der Planeten und die geringen Exzentrizitäten ihrer Bahnellipsen.

Seit der Mitte des 18. Jahrhunderts, da Kant seine „Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels“ schrieb, haben sich die Beweise für die ursächliche Bedingtheit des Sonnensystems noch erheblich vermehrt, allerdings sind auch einige Tatsachen bekannt geworden, welche sich der sonst im System herrschenden Ordnung nicht fügen. Die in den Jahren 1781 und 1846 entdeckten beiden großen Planeten Uranus und Neptun bewegen sich in demselben Sinn wie die übrigen Planeten um die Sonne, dasselbe tun auch sämtliche bis jetzt entdeckte 750 kleine Planeten, deren Bahnen zwischen der Mars- und Jupiterbahn liegen. Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Planetenbahnen werden, wenn man an Stelle der zahlreichen kleinen Planeten den erstentdeckten, die Ceres, als Repräsentanten nimmt, immer größer, je weiter die Planeten von

der Sonne abstehen. Die Exzentrizitäten der Bahnen der kleinen Planeten und die Neigungen ihrer Bahnebenen gegen die Erdbahnebene, die Ekliptik, welche nahezu auch die Bahnebene der übrigen großen Planeten ist, nehmen allerdings größere Werte an, die Exzentrizitäten bis zu 0,54 bei dem Planeten Nr. 719, Albert, und die Bahnneigungen bis zu 34° beim zweitentdeckten Planetoiden Pallas. Die beiden 1877 entdeckten Marsmonde bewegen sich sehr nahe in der um 27° gegen die Ekliptik geneigten Ebene des Marsäquators. Zu den 4 von Galilei und Marius entdeckten Jupitermonden sind weitere 4 gekommen, nämlich ein fünfter, ganz nahe bei Jupiter befindlicher und sich wie jene fast genau in der Ebene des Jupiteräquators, der 3° gegen die Ekliptik geneigt ist, bewegender Mond von 12 Stunden Umlaufszeit, zwei sehr viel weiter entfernte Monde von 251 und 265 Tagen Umlaufszeit, deren Bahnebenen 29° und 27° gegen die Ekliptik geneigt sind, und ein über noch einmal so weit entfernter, in 789 Tagen um Jupiter laufender Mond, der aber eine Bahnneigung von 149° gegen die Ekliptik besitzt, also nicht in dem Sinn wie die übrigen, sondern in rückläufiger Bewegung seine Bahn beschreibt. Die fünf innern Monde des Jupiter haben fast genau kreisförmige Bahnen, die drei äußeren stark exzentrische.

Zu den um die Mitte des 18. Jahrhunderts bekannten fünf Saturnmonden sind noch fünf neue hinzu entdeckt worden, deren äußerster, Phoebe, eine sehr viel weitere Bahn besitzt als die übrigen und wie der äußerste Jupitermond ebenfalls rückläufig ist. Die Bahnebenen der sechs inneren Monde fallen nahezu in die Aequatorebene Saturns, ebenso die Bahnebene des dieser Gruppe von Monden sich unmittelbar anschließenden Hyperion, während die Ebene der nur sehr wenig engeren Bahn der Themis, die allerdings nur eine sehr geringe Masse besitzt, merklich davon abweicht und auch die beiden äußersten Monde wieder andere Bahnlagen haben.

Vom Uranus sind vier Monde entdeckt worden, deren Bahnen eine Neigung von 97° gegen die Ekliptik haben, also in rückläufigem Sinn durchlaufen werden. Die Bahn des Neptunmondes hat eine Neigung von 145° gegen die Ekliptik, der Mond ist also auch rückläufig.

Im Artikel „Sonnensystem" Bd. IX S. 155 findet sich eine Tabelle, in der alle diese Angaben übersichtlich zusammengestellt sind. Es geht daraus, wie auch aus dem eben Mitgeteilten hervor, daß heute die zu erklärenden Tatsachen mannigfaltiger sind als zu Kants Zeiten, insbesondere wegen der sieben rückläufigen Monde. Aber eine gewisse Ordnung herrscht doch auch hier, und es ist jedenfalls nicht zufällig, daß bei Jupiter und Saturn die fernen äußersten Monde rückläufig sind, und daß die Rotationsachsen des Saturn, Uranus und Neptun — wenn man für die beiden letzten Planeten annimmt, daß ihre Aequatorebenen, deren Lagen durch die Beobachtung noch nicht bestimmt werden konnten, mit den Bahnen der Monde übereinstimmen — um so mehr von der zur Bahnebene senkrechten Lage abweichen, je weiter der Planet von der Sonne entfernt ist.

Die Kosmogonie Kants will übrigens nicht nur das Sonnensystem, sondern das ganze Universum umfassen. Sie geht aus von dem „einfachsten Zustand der Natur, der auf das Nichts folgen kann", demjenigen nämlich, wo alle Massen in ihre Grundstoffe zerlegt sind und den ganzen Raum erfüllen, in dem die einzelnen Körper sich jetzt zerstreut vorfinden. Die Verschiedenheit der Grundstoffe bedinge es aber, daß der Zustand der Ruhe des Chaos nur einen Augenblick dauere. Die spezifisch schwereren Teile der Materie wirkten als Gravitationszentren auf die benachbarten, die größeren der so entstandenen Körper zögen wieder die kleineren an usf.

Außerdem aber werde durch die von den Gasen ausgeübten Kräfte der Zurückstoßung, insbesondere durch die elastischen Kräfte eine Drehung der Himmelskörper bewirkt. Wenn Teilchen, die von einem Himmelskörper aus großer Entfernung angezogen noch so weit von ihm entfernt seien, daß ihre Geschwindigkeit durch die von den Gasen ausgehende Zurückstoßung zur Seite abgelenkt werden könne, so würden diese Teilchen den Himmelskörper umkreisen und sich allmählich in einer Ebene anordnen, denn die anfänglich in anderen Ebenen sich bewegenden würden durch Zusammenstöße entweder in jene Ebene gedrängt oder sie verlören ihre Geschwindigkeit und fielen auf den Zentralkörper. So sucht Kant die Entstehung der Planeten und der Monde zu erklären und zugleich auch, daß sowohl jene wie auch die Monde der einzelnen Planeten sich in derselben Bahnebene und nach derselben Richtung hin bewegen. Freilich kann der Versuch nicht als geglückt angesehen werden, mechanisch unmöglich ist namentlich die Entstehung der Drehung, wie Kant sie sich dachte. Denn wenn in einem System von Körpern nur Kräfte in den Verbindungslinien der Körper wirken, wie das bei Anziehung und Abstoßung der Fall ist, so können in dem System niemals Drehungen vorkommen, wenn sie nicht von vornherein vorhanden waren.

Zwischen Planeten und Kometen macht

Kant keinen prinzipiellen Unterschied. Die Exzentrizitäten der Planetenbahnen würden im allgemeinen immer größer, je weiter der Planet von der Sonne abstehe: Merkur und Mars machten allerdings eine Ausnahme, wofür jedenfalls ihre geringe Masse verantwortlich zu machen sei. Jenseits der Saturnbahn liefen wahrscheinlich noch andere Planeten in Bahnen von noch größerer Exzentrizität, die den Uebergang zu den Kometen bildeten. Die Entdeckung des Uranus und Neptun hat diese Vermutung jedoch als falsch erwiesen.

Während die Planeten und die Monde sich nach Kant aus Stoffen bildeten, die dem Zentralkörper nicht angehörten, hält Kant den Ring des Saturn für ein Gebilde des Planeten selbst, er ist „durch Ausdünstung" des Zentralkörpers entstanden, wobei die Dünste ihren tangentialen Schwung beibehielten. Mit anderen Worten: Der Saturnring hat sich nach Kant aus Gasen gebildet, die vom Saturn so weit in die Höhe stiegen, bis die seitliche Geschwindigkeit, welche sie an der Oberfläche des rotierenden Saturn besessen hatten, einen kreisförmigen Umlauf um Saturn ermöglichte. Daß weder Jupiter noch die Erde einen solchen Ring besitzen, erscheint ihm als eine Stütze für seine Ansicht, da die Teilchen hier zu weit hätten abgestoßen werden müssen, bei Jupiter bis in die Entfernung seines vierten Mondes und bei der Erde 289 Erdhalbmesser weit.

Die Kantsche Theorie enthält, abgesehen von den bereits erwähnten Irrtümern, noch in vielen Einzelheiten, auf die wir hier nicht eingehen wollen, Unrichtigkeiten, es bleibt aber ihres Urhebers großes Verdienst, eine Erklärung sämtlicher damals bekannter Eigenschaften der Körper unseres Sonnensystems durch mechanische Prinzipien versucht und auf einen einheitlichen Ursprung dieser Körper, ja des ganzen Fixsternsystems hingewiesen zu haben.

2b) Laplaces Hypothese. Laplace (1749 bis 1827) beschränkt sich darauf, die Entstehung des Sonnensystems aus einer rotierenden, bis an die Grenze des Systems reichenden, stark abgeplatteten Gasmasse nachzuweisen, läßt also dahingestellt, wie dieser rotierende Körper zustande kam. Er vermeidet so den Fehler Kants (von dessen Kosmogonie er jedoch bei der Aufstellung der seinigen nichts wußte), daß in einem System von anfänglich ruhenden Körpern, die nur der gegenseitigen Einwirkung unterworfen sind, Rotationen auftreten sollten. Infolge der Gravitation zieht sich der Nebelball zusammen und wird wärmer; die Wärme nimmt von außen nach innen zu gemäß dem nach innen immer stärker werdenden Druck der äußeren Schichten. Zugleich vermehrt sich die Rotationsgeschwindigkeit des Kernes, denn die Summe der Rotationsbewegungen muß nach einem Gesetz der Mechanik, dem sogenannten Flächensatz, konstant bleiben. Dadurch wird aber eine Abspaltung der äußeren Schichten des infolge der schnelleren Rotation stärker abgeplatteten Körpers herbeigeführt, so daß wir einen rasch rotierenden wärmeren Kern und einen ihn umgebenden, langsamer rotierenden, kühleren Ring haben. Dieser Vorgang wiederholt sich des öfteren, und so entsteht um die zentrale Kugel eine ganze Anzahl konzentrischer, miteinander nicht zusammenhängender Ringe. Auch die einzelnen Ringe können keine zusammenhängende Masse bilden, da sie dann nicht stabil wären, sie können nur aus lauter einzelnen, getrennten Teilchen bestehen. Da wo diese zufälligerweise etwas gedrängter vorkommen, wird sich infolge der Gravitation eine immer stärkere Massenanhäufung bilden auf Kosten der Dichtigkeit der übrigen Stellen. Die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den äußeren und inneren Teilchen des Schwarmes wird diese Anhäufung begünstigen und so wird allmählich die ganze Ringmasse sich zu einem Körper vereinigen, der als Planet die Sonne umläuft und wegen jenes Geschwindigkeitsunterschiedes der äußeren und inneren Teilchen, die ihn gebildet haben, um seine Achse rotiert.

Wie die Planeten aus den Ringen des Sonnenkörpers, so werden sich die Monde aus den durch die Rotation der Planetenmassen entstehenden Ringen bilden.

Die Kometen betrachtet Laplace als von Haus aus nicht zum Sonnensystem gehörig, als bloße Eindringlinge.

Die berühmte Laplacesche Theorie hat durch manche spätere Entdeckung eine weitere Stütze erhalten, vor allem durch die zahlreichen Entdeckungen von Planetoiden, die sämtlich im gleichen, rechtläufigen Sinn die Sonne umwandern. Der nach der Theorie sehr wohl mögliche Fall, daß der von einem Planeten abgetrennte Ring zur Entstehung zweier Monde Anlaß gäbe, findet sich beim VI. und VII. Jupitermond, welche 251 und 265 Tage Umlaufszeit haben, und bei den beiden Saturnmonden Hyperion und Themis, die beide eine Umlaufszeit von 21 Tagen haben, verwirklicht. Bei den genannten Jupitermonden ist auch die Bahnebene genau die nämliche, von denen der übrigen Monde dagegen stark abweichende, was darauf hinzudeuten scheint, daß in der Zwischenzeit zwischen der Bildung des Ringes, welcher zu dem viel weiter draußen kreisenden VIII. Mond das Baumaterial lieferte, bis zur Bildung des Ringes, aus dem der VI. und VII. Mond entstanden, und

von da an wieder bis zu den rascher auf einander folgenden Ringbildungen für die in gleicher Bahnebene laufenden fünf inneren Trabanten Neigungsänderungen der Rotationsachse des Jupiter gegen seine Bahnebene stattgefunden haben. Die Bahnebenen der beiden Saturntrabanten Hyperion und Themis fallen allerdings nicht zusammen, die des Hyperion ist die der sechs Monde von geringerer Umlaufszeit, während die Bahnebene von Themis etwa 12° gegen sie geneigt ist.

An schwer wiegenden Einwürfen gegen die Laplacesche Theorie mangelt es freilich auch nicht. So sollte man eigentlich erwarten, daß der rotierende Gasball eine stetige Folge von Ringen absonderte, statt daß er nach Abspaltung von 1 : 20000, ein andermal von 1 : 3000000, im höchsten Falle von 1 : 1000 seiner Masse es für längere Zeit dabei bewenden ließe und sich bloß zusammenzöge. Zwischen Jupiter und Mars ist allerdings der ganze Zwischenraum mit Körperchen, den kleinen Planeten, besetzt. Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß die Planeten und ihre Monde, von Norden (etwa vom Polarstern aus) betrachtet, alle in dem Sinne wie der Uhrzeiger rotieren müßten, da von den zur Bildung eines Planeten oder Mondes beitragenden Ringteilchen die dem Zentralkörper näher liegenden eine größere Geschwindigkeit haben als die entfernteren. Zur Behebung dieser Schwierigkeit hat man den Einfluß der Gezeiten herangezogen. Bei dem lockeren Gefüge, welches der Planet oder Mond kurz nach seiner Bildung hatte, mußte eine starke Flutwelle auf der nach dem Zentralkörper hin und ebenso auf der von ihm weggerichteten Seite auftreten. Diese Flutwelle mußte an der Oberfläche des rotierenden Planeten (oder Mondes) eine Reibung erfahren, infolge deren die Rotation verlangsamt wurde, bis der Planet der Sonne immer dieselbe Seite zukehrte, so daß Rotationszeit und Umlaufszeit von gleicher Dauer waren. Zog sich der Planet bei weiterer Abkühlung noch mehr zusammen, so nahm seine Rotation, die jetzt, bei Gleichheit von Rotationszeit und Umlaufszeit, bereits entgegengesetzt dem Uhrzeiger erfolgte, noch zu, so daß sich der heute bestehende Zustand herausbildete.

Mit diesen Erwägungen würde übereinstimmen, daß der äußerste Mond von Jupiter wie von Saturn seinen Planeten rückläufig umkreist. Sie bildeten sich, als die Planeten noch in dem dem heutigen entgegengesetzten Sinn rotierten. Die sehr viel näheren übrigen Monde der beiden Planeten mögen dagegen aus Ringen entstanden sein, welche sich erst abtrennten, als die Rotation des Planeten in demselben Sinn wie heute erfolgte.

Ob der rückläufige Neptunmond aus einem Ring hervorgegangen ist, der sich vom Planeten abspaltete, als dieser, wie es jetzt der Fall ist, im Sinn des Uhrzeigers rotierte, oder ob vielleicht bei den drei äußersten Planeten Saturn, Uranus und Neptun aus unbekannter Ursache ein immer stärkeres Umkippen der Polarachse stattfand, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Die Bahnebene der Uranusmonde scheint für die letztere Annahme zu sprechen.

Ein besonders schweres Rätsel gibt Phobos, der innere der beiden Marsmonde, auf, welcher in $7^h\ 39^m$, den Mars rechtläufig umkreist, während dieser $24^h\ 37^m$, also dreimal so viel Zeit zu seiner Rotation braucht. Da die Bahnebenen beider Trabanten Phobos und Deimos mit der Aequatorebene des Mars zusammenfallen, so macht es ganz den Eindruck, als ob die beiden Körper sich aus Ringen gebildet hätten. Will man die Laplacesche Theorie beibehalten, so muß man annehmen, daß die Ringe, aus denen die beiden Monde entstanden, sich abgespaltet haben, nachdem die ursprünglich in rückläufigem Sinn erfolgende Rotation des Planeten durch die Gezeiten und die spätere Kontraktion in die entgegengesetzte umgewandelt worden war. Waren dann die Ringe zur Bildung von Deimos und Phobos abgegeben, so verlangsamte die Reibung der von der Sonne hervorgerufenen Flutwelle, den Einfluß der Kontraktion ins Gegenteil umkehrend, die Rotationsgeschwindigkeit des Planeten auf ihren heutigen Betrag. Freilich wäre hiergegen einzuwenden, daß Phobos, sowie die Rotationszeit des Mars größer wurde als seine, des Phobos, Umlaufszeit, auf dem Planeten eine Flutwelle erzeugen mußte, die ihn (Phobos) zurückhielt, seine Geschwindigkeit also verminderte, so daß er in spiralenförmigen Umläufen sich der Marsoberfläche bis zur Vereinigung nähern mußte. Die geringe Masse des Phobos und die vielleicht auch nur sehr geringe Masse der Flutwelle auf dem Mars mögen aber bis heute noch nicht imstande gewesen sein, diese Folge herbeizuführen.

Von der Mitteilung des zu vielen Einwürfen Anlaß gebenden, zweifellos verfehlten Erklärungsversuches von Roche, welcher sich den Phobos aus einem im Innern des Planeten Mars rotierenden Ring entstanden denkt, sei abgesehen.

So allgemeinen Beifalles sich früher die Laplacesche Theorie erfreute, so haben doch die großen, zum Teil erst neuerdings erkannten Schwierigkeiten, welche verschiedene Tatsachen der Erklärung durch sie bieten, viele Fachgelehrte von ihr abgewandt.

Freilich enthalten auch die zu ihrem Ersatz aufgestellten neueren Hypothesen eine Menge ungelöster Probleme, so daß bisher keine zur unbestrittenen Herrschaft hat kommen können, während man von manchen mit großer Sicherheit voraussagen kann, daß sie binnen kurzem vergessen sein werden. Im folgenden seien nur die bemerkenswertesten aufgeführt.

2c) Fayes Hypothese. Der französische Astrophysiker Faye (1814 bis 1902) geht aus von einem regellosen Durcheinander der verschiedenen chemischen Elemente, in welchem sowohl fortschreitende wie rotatorische Bewegungen stattfinden. Je nachdem die Teilchen sich zufällig so oder so gruppieren, entsteht hier ein einzelner Körper, dort ein Doppelsternsystem, an einer dritten Stelle ein Sternhaufen und endlich an einer Stelle auch ein System wie unser Sonnensystem. Letzteres ist nach Faye hervorgegangen aus einer homogenen kugelförmigen Gasmasse, welche eine schwache Rotationsbewegung besaß. Im Innern bildeten sich Ringe aus, deren Teilchen, wie wenn sie eine zusammenhängende Masse wären, alle die gleiche Winkelgeschwindigkeit hatten. Aus ihnen entstanden die Planeten Saturn, Jupiter, Mars, Erde, Venus und Merkur, welche sich gleich bei ihrer Bildung im richtigen Sinn, d. h. umgekehrt wie der Uhrzeiger drehen mußten, und wenn sie sich späterhin zusammenzogen, eine raschere Rotation annahmen. Erst dann kam die Verdichtung der Masse im Zentrum, die Bildung der Sonne zustande. Uranus und Neptun sind die jüngsten Glieder des Sonnensystems, sie bildeten sich aus zwei aus den äußersten Partien des Gasballes hervorgegangenen Ringen, deren Teilchen, infolge der Sonnenanziehung nach den Keplerschen Gesetzen sich bewegend, um so geringere Geschwindigkeit besaßen, je weiter sie von der Sonne abstanden; sie mußten daher eine Rotation im rückläufigen Sinn erhalten.

So geistreich die Hypothese ist, so erscheint sie doch recht gekünstelt. Ihr Urheber dürfte besonders durch zwei Gründe zu ihrer Aufstellung veranlaßt worden sein. Einmal wollte er, indem er die Sonne erst nach der Erde entstanden sein ließ, den Widerspruch beheben zwischen den Geologen und Biologen einerseits, die für die Bildung der Erdrinde und die Entwicklung der Lebewesen etwa 100 Millionen Jahre in Anspruch nehmen, und den Physikern wie Helmholtz und Lord Kelvin andererseits, welche seit der Zeit, da die Sonnenmasse bis zum Neptun reichte und sich unter steter Abgabe von Energie zusammenzuziehen begann, nur 18 Millionen Jahre als vergangen glauben annehmen zu dürfen. Es konnte bei der Fayeschen Annahme, bevor die Sonne sich bildete, die Möglichkeit für die Entstehung des Lebens auf der schon längst bestehenden Erde einstweilen geschaffen werden. Nachdem wir jedoch jetzt im Radium ein Element kennen gelernt haben, das bei seinem Zerfall eine außerordentliche Menge strahlender Energie frei werden läßt, brauchen wir uns nur radioaktive Substanzen in genügender Menge auf der Sonne vorkommend zu denken, um die ungeschwächte Licht- und Wärmeabgabe seit vielen 100 Millionen Jahren als möglich erscheinen zu lassen.

Außerdem kam es Faye offenbar darauf an, die Verschiedenheit der Rotationsrichtung der Planeten zu erklären. Die spätere Entdeckung der rückläufigen äußersten Monde von Jupiter und Saturn zeigte jedoch die Unzulänglichkeit der Hypothese.

2d) Die Hypothesen von du Ligondès und Lockyer. Die chaotische Bewegung der Körper, unter Verzicht jedoch auf die nach Faye von vornherein vorhandenen Wirbelbewegungen, nehmen auch du Ligondès, Lockyer, See und andere als Anfangszustand an. Wie die Gasmolekeln nach der kinetischen Gastheorie sollen nach du Ligondès die Massenteilchen durcheinanderfliegen. Während aber jene infolge ihrer Elastizität ihre ungeordnete Bewegung immer beibehalten, kommt bei diesen infolge ihrer mangelhaften Elastizität eine Ordnung zustande. Durch Zusammenstöße werden gegeneinander gerichtete Bewegungen aufgehoben, es bilden sich Massen, die als Gravitationszentren dienen; Körper, welche stark exzentrische oder stark geneigte Bahnen um die Zentralkörper beschreiben, kollidieren mit anderen und fallen nach dem Zentralkörper zu, seine Masse vermehrend. Das Gleiche geschieht allmählich mit all den Körpern, welche nicht in derselben Richtung wie die Mehrzahl sich um den Hauptkörper bewegen. Diesem selbst wird durch die in der Regel nicht zentral erfolgenden Stöße eine Rotation erteilt werden. Während einige, wie Sir Robert Ball (1840 bis 1913) die Planeten direkt durch Anhäufung von Materie an einzelnen Stellen entstanden sein lassen, hat sich nach du Ligondès und Lockyer erst eine einzige große Masse gebildet, die staubförmig oder gasförmig gewesen sein kann, die sich aber jedenfalls infolge der Zusammenstöße und der Kontraktion im glühenden Zustand befand und durch Absonderung von Ringen in der Weise, wie Laplace es sich dachte, die Planeten erzeugte. Ueberreste des Baumaterials für unser Sonnensystem erblickt Lockyer in den zarten, das Zodiakallicht erzeugenden Massen und in den Kometen.

Lockyer suchte auch die Spektroskopie

zur Beantwortung kosmogonischer Fragen heranzuziehen. So stellte er eine Reihe von Sterntypen auf, welche nach ihrem Alter geordnet sein sollten, und zwar suchte er das Alter, wenigstens das relative Alter, aus der Temperatur der Sterne, deren Messung freilich noch mit großer Unsicherheit behaftet war, zu beurteilen. Ob ein Stern noch im Stadium der Temperaturzunahme oder bereits in dem der Temperaturabnahme sich befand, glaubte er daraus erkennen zu können, daß bei jenen hauptsächlich die Spektren der leichteren, bei letzteren die der schwereren Metalle aufträten.

Für eine wesentliche Stütze seiner Hypothese von einem ursprünglichen Chaos meteorischer Körper hielt Lockyer, daß im Spektrum verdampfter Meteorsteine Magnesiumlinien vorkommen, die ihm auch in den Spektren der Nebel vorhanden zu sein schienen. Denn diese Nebel, aus deren einem sich unser Sonnensystem gebildet hatte, sollten ja durch Anhäufung von Meteoren entstanden sein. Jene Spektrallinien haben sich jedoch als nicht identisch erwiesen.

Man hat gegen die Lockyersche Hypothese auch geltend gemacht, daß — abgesehen von sehr wenigen Fällen — in den geologischen Schichten der Erdrinde keine Meteore eingeschlossen gefunden würden, obwohl in früheren Zeiten die Erde einem stärkeren Bombardement von Meteoren ausgesetzt gewesen sein müßte als heute, wo täglich immer noch gegen 100 Millionen Meteore im Gesamtgewicht von 100 Tonnen auf die Erde niederfallen. Auch mache die an Wasser doch nicht gerade arme Erde nicht den Eindruck, als sei sie das Produkt meteorischer Massen, die uns bekanntlich keine Spur von Wasser in irgendwelcher Form aus dem Weltenraum zu bringen pflegen.

Von der Unwahrscheinlichkeit eines bestimmten Anfangszustandes des Kosmos ist oben bereits die Rede gewesen. Schon aus diesem Grunde steht die Lockyersche Hypothese auf recht schwachen Füßen.

2e) Sees Hypothese. Zur Erklärung der Bewegungen, welche sich wie die der drei rückläufigen Monde von Jupiter, Saturn und Neptun durch Richtung und Bahnlage von den übrigen unterscheiden und daher vielleicht in anderer Weise als diese zustande gekommen sind, liegt die Annahme nahe, daß die eine solche Bewegung aufweisenden Körper eigentlich Fremdlinge im System sind und nur bei einem gelegentlichen Vorübergang an ihrem späteren Zentralkörper von diesem eingefangen wurden. Professor See vom U. S. Naval Observatory erhob diese den meisten zunächst wohl nur als Notbehelf erscheinende Erklärungsweise zum Grundgedanken seiner Hypothese, alle Planeten und Monde sollten auf diese Art zur Bewegung um ihren Zentralkörper gekommen sein. Der Widerstand der anfänglich bis über die Neptunbahn hinausreichenden Sonnenatmosphäre habe die Geschwindigkeit der eingedrungenen Körper oft hinlänglich vermindert, daß sie zum dauernden Umlauf um die Sonne gezwungen wurden. Die zunächst stark exzentrische Bahn mußte sich, wie wir kurz zeigen wollen, so umformen, daß ihr Durchmesser und ihre Exzentrizität kleiner wurden. Nehmen wir nämlich an, daß der Körper nur im Perihel P seiner Bahn Widerstand erlitte (s. Fig. 1), so würde er dort länger als es

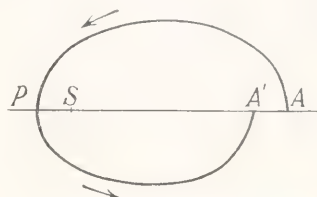


Fig. 1. Abnahme des Bahndurchmessers und der Exzentrizität durch den Widerstand.

sonst der Fall wäre, der Anziehung der Sonne ausgesetzt sein, sein Aphel würde daher von A nach A′ verlegt, also der Sonne genähert werden, während das Perihel an seiner Stelle bliebe. Fände der Widerstand nur im Aphel statt, so bliebe dieses an seiner Stelle und das Perihel würde der Sonne genähert. Im ersten Fall nähme die Exzentrizität ab, im zweiten zu, die große Achse würde in beiden Fällen kleiner. In Wirklichkeit findet der Widerstand längs der ganzen Bahnkurve statt, im Perihel aber ist die Anziehung der Sonne bedeutender als im Aphel, die Gesamtwirkung des Widerstandes besteht daher in einer Verkleinerung der großen Achse und der Exzentrizität.

Wie von der Sonne, können natürlich auch von den Planeten Körper, welche zufällig in ihre Nähe kommen, eingefangen und zu Trabanten degradiert werden.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß ein dem System Sonne-Planet nahe kommender Körper infolge der Anziehung jener beiden Massen sich zunächst in einer Kurve, wie sie in Figur 2 mit a bezeichnet ist, um beide Gravitationszentren bewegt. Die Kurve wird sich sodann durch den Widerstand der Atmosphäre verengen, bis sie die Gestalt der Kurve b annimmt. Je nachdem sich, während die Bahn gerade diese Gestalt hat, der eingedrungene Körper in der die Sonne oder in der den Planeten umgebenden Schleife befindet, wird er sich

künftig um jene oder diesen allein bewegen, Planet oder Satellit sein.

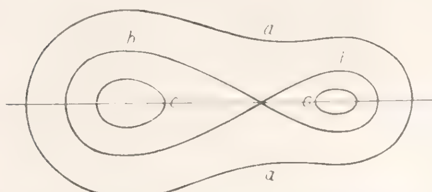


Fig. 2. Verengerung der Bahn durch den Widerstand.

Den geringen Betrag der Neigung bei den Bahnen der großen Planeten erklärt See dadurch, daß die Atmosphäre der Sonne eine starke Abplattung besaß. Körper, welche unter großem Neigungswinkel in die scheibenförmige Sonnenatmosphäre flogen, durchdrangen sie, ohne wesentlich in ihrer Bewegung gestört zu werden, nur die, welche unter geringem Neigungswinkel eindrangen, wurden hinlänglich aufgehalten, um dauernd die Sonne umkreisen zu müssen. Auch eine Rotation der Sonnenatmosphäre könnte dem Entstehen einer geringen Neigung förderlich gewesen sein, weil dadurch die Geschwindigkeit des eindringenden Körpers nach einer bestimmten Richtung hin beeinflußt worden wäre. Warum aber die unserem Sonnensystem angehörigen Glieder sich fast alle rechtläufig bewegen, darüber gibt die Seesche Hypothese keinen befriedigenden Aufschluß, und dies ist gerade die wichtigste Aufgabe jeder Theorie von der Entstehung unseres Sonnensystems.

2f) G. H. Darwins und Poincarés Untersuchungen. G. H. Darwin (1845 bis 1912) beansprucht nicht, eine neue Erklärung für die Entstehung des Sonnensystems gefunden zu haben, dagegen glaubt er einen Weg zeigen zu können, auf welchem möglicherweise die Bildung unseres Mondes vor sich gegangen ist. Der Umstand, daß Merkur und Venus keinen Mond besitzen, läßt nach Darwin vermuten, daß bei ihnen aus irgendwelchen Gründen eine Ringbildung nicht eintreten konnte, und vielleicht dürfte das auch bei der Erde so gewesen sein, denn das 1 : 80 betragende Verhältnis der Mondmasse zur Erdmasse weicht von dem Massenverhältnis der anderen Monde zu ihren Planeten, das höchstens 1 : 4700 erreicht, wie auch von dem Massenverhältnis des Saturnringes zum Saturn, das sicher unter 1 : 100000 liegt, so erheblich ab, daß eine verschiedene Art der Entstehung des Erdmondes und der übrigen Monde unseres Planetensystems nicht von der Hand zu weisen ist. Auf eine solche andere Entstehungsmöglichkeit für unseren Mond wird G. H. Darwin durch die Theorie der Gezeiten geführt.

In Figur 3 stelle der Kreis die nicht deformierte, die Ellipse die durch die Gezeiten deformierte, in der Richtung des Pfeiles sich drehende Erde dar. Da die Anziehung des Mondes M auf den Flutberg P, der durch die Drehung der Erde über den Meridian, in dem der Mond steht, hinausgeführt worden ist, stärker wirkt als auf den entfernteren Flutberg P′, so verursacht der Mond eine Verzögerung der Erddrehung, erleidet aber selbst, da eine Komponente der in der Richtung MP auf ihn ausgeübten Kraft in seine Bewegungsrichtung MM′ fällt, eine Beschleunigung, wodurch sich seine Bahn erweitert, die Dauer des Monats also vergrößert. Es wird demnach, weil durch die Gezeitenreibung der Mond M und der Flutberg P sich nicht genau einander gegenüberstehen, eine Verlängerung sowohl des Tages wie des Monats bewirkt und zwar, wie hier nicht weiter ausgeführt werden kann, des letzteren in stärkerem Maße wie des ersteren.

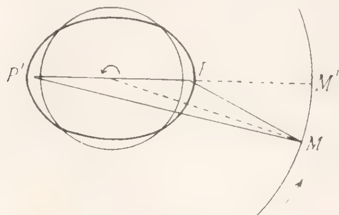


Fig. 3. Zur Gezeitenwirkung.

Ist der Mond in M gerade in seinem geringsten Erdabstand (Perigäum), so wird durch die Erweiterung, welche seine Bahn erfährt, sein darauf folgender größter Erdabstand (Apogäum) noch größer werden; ist er in M in seinem Apogäum, so wird das nächste Perigäum weiter hinauskommen. Da der Einfluß im Perigäum aber überwiegt, so muß die Bahn immer exzentrischer werden.

Endlich läßt sich zeigen, wenn auch nicht ohne mathematische Entwickelung, daß eine ursprünglich in die Ebene des Erdäquators fallende Mondbahn allmählich in die Ekliptik gleiten muß. Es wird also nach der Vergangenheit hin die Mondbahn immer mehr in der Aequatorebene der Erde gelegen haben, sowie enger und kreisförmiger gewesen sein; Tag und Monat werden kürzere Dauer gehabt haben.

Wenn daher ein ganz oder teilweise flüssiger Planet um seine Achse rotiert und von einem Trabanten begleitet ist, dessen Monat nur wenig länger ist als der Tag des Planeten, so wird sich ein System bilden wie das System Erde-Mond.

Darwin glaubt daher behaupten zu können, daß der Mond früher in unmittelbarer Nähe der Erdoberfläche sich um die Erde bewegt habe, wobei seine Umlaufszeit gleich der Rotationszeit der Erde war, etwa 3 bis 5 Stunden. Diese rasche Rotation war vielleicht der Grund, daß der Mond, der früher mit der Erde zusammenhing, sich von ihr trennte. Denn die Periode der Sonnenfluten, die bei einem Tag von 3 Stunden Dauer $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug, fiel hier zusammen mit der Eigenperiode der Flüssigkeitsmasse, aus der damals die Erde bestand. (Es brauchte nämlich eine dieser Flüssigkeitsmasse erteilte Bewegung $1\frac{1}{2}$ Stunden zu einem Umlauf um die Erde.) Dadurch aber mußte die von der Sonne erzeugte Flutwelle enorme Höhen erreichen, so daß ein Zerreißen des Erdkörpers eintreten konnte.

Bei der dann infolge der Gezeitenreibung durch Jahrmillionen hindurch währenden Zunahme der Dauer des Tages und des Monats wuchs der letztere in bedeutenderem Maße als der erstere, so daß endlich 29 Tage auf den (siderischen) Monat kamen. Von da ab nahm der Tag — und in dieser Periode befinden wir uns jetzt — schneller zu als der Monat, heute zählt der Monat bereits nur $27^1/_3$ Tage und in ferner Zukunft wird Monat und Tag wieder von gleicher Länge sein, nämlich gleich 55 unserer heutigen Tage. Ein Dauerzustand ist jedoch auch dann nicht erreicht wegen der Wirkung der Sonnenfluten.

Der Zeitraum, um welchen die Geburtsstunde des Mondes hinter der Gegenwart zurückliegt, beträgt nach Darwin zwischen 50 und 1000 Millionen Jahren, ist also von derselben Ausdehnung, wie sie von den Geologen für die Bildung der Erdkruste für nötig gehalten wird.

Die Resultate, zu denen Darwin betreffs der Entstehung unseres Mondes durch seine Rechnungen gelangte, erhalten eine wertvolle Stütze durch die Untersuchungen über die Gleichgewichtsfiguren rotierender Körper von Maclaurin (1698 bis 1746), Jacobi (1804 bis 1851), Roche (1820 bis 1883) und besonders Poincaré (1854 bis 1912). Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß eine flüssige rotierende Kugel, wenn sie sich zusammenzieht und dadurch in immer raschere Rotation gerät, zunächst die Gestalt eines Rotationsellipsoides annimmt, sodann die eines dreiachsigen Ellipsoides und endlich eines birnenförmigen Körpers (s. Fig. 4). Die für diese Form charakteristische Anschwellung würde es nach der Darwinschen Ansicht gewesen sein, welche sich vom Mutterkörper losriß und den Erdmond bildete, wobei die Sonnengezeiten, wie vorhin erwähnt, das Ihrige mit zur Trennung beigetragen haben mögen. Die sonst im Planetensystem noch vorhandenen Monde können sich nach Darwin jedoch nicht auf diese Weise gebildet haben,

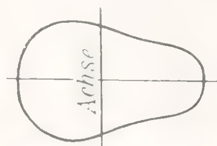


Fig. 4. Birnenförmiger Rotationskörper.

da ein im Verhältnis zum Mutterkörper sehr kleiner flüssiger Trabant nahe der Oberfläche des ersteren nicht hätte existieren können, vielmehr durch die Gezeitenwirkung in Stücke zerrissen worden wäre. Roche hat bewiesen, daß ein kleiner Mond, der die gleiche Dichtigkeit hat wie sein Planet, mindestens um 2,44 Planetenhalbmesser vom Mittelpunkt des Planeten entfernt sein muß, um nicht auseinandergerissen zu werden, es sei denn, daß er etwa nur die Größe eines gewöhnlichen Steines besäße, den seine Kohäsion vor jenem Schicksal bewahren würde. Der Saturnring dürfte schon aus dem Grunde, daß er innerhalb jener Grenze liegt, kein fester Körper sein.

Aus der Birnenform und der daraus leicht entstehenden Sanduhrform (s. Fig. 5)

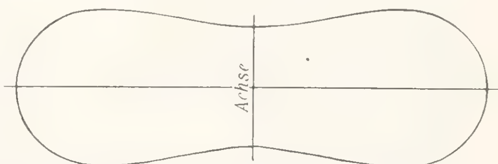


Fig. 5. Sanduhrförmiger Rotationskörper.

sind nach der besonders von See vertretenen Meinung die Doppelsternsysteme hervorgegangen. Hierfür spreche auch die häufig vorkommende große Exzentrizität ihrer Bahnen, die sich auf die oben besprochene Weise herausgebildet haben möchte.

Neuerdings wird freilich die Richtigkeit dieser Ansicht von der Entstehung der Doppelsterne von Nölke sehr bestritten. Durch die Teilung eines rotierenden Nebels hätten nur Komponenten von nicht allzu verschiedenen Massen, höchstens vom Massenverhältnis 3:1 sich bilden können. Auch hätten aus der sehr geringen Exzentrizität, die die Bahn eines sich abtrennenden Körpers besitzen mußte, durch die Gezeitenwirkung nicht solch bedeutende Exzentrizitäten entstehen können, wie wir sie häufig bei Doppelsternen antreffen. Von Schwarzschild ist sogar der Poincarésche Beweis für die

Stabilität der Birnenform einer rotierenden Flüssigkeit angezweifelt worden.

2g) Planetesimalhypothese von Moulton und Chamberlin. In neuerer Zeit haben die Chicagoer Professoren F. R. Moulton und P. C. Chamberlin eine Hypothese über die Entstehung des Sonnensystems aufgestellt, die in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, welche die anderen Kosmogonien bieten, von vielen Astronomen angenommen worden ist, obwohl auch sie manche Frage unbeantwortet läßt. Nach dieser Hypothese ist das Sonnensystem aus einem Spiralnebel hervorgegangen, wie er sich bei nahen Vorübergängen zweier Sonnen aneinander aus jeder derselben als eine Folge der starken Gezeiten und der wohl auch dabei vorkommenden Eruptionen zu bilden pflege. Die einzelnen Teilchen eines jeden Körpers werden durch die Anziehung seitens des anderen Körpers sich weit zerstreuen und in Kegelschnitten um das Zentrum des Körpers, dem sie angehörten, laufen; infolgedessen werden aber, wie Moulton zu zeigen sucht, von dem Zentrum jeder der beiden Massen zwei Arme nach entgegengesetzten Richtungen ausgehen, so daß der Eindruck einer Spirale entsteht. An den Stellen, wo die Materie zufällig sich in größerer Dichte vorfindet, werden sich Planetenkerne, Planetesimals, bilden, die weitere Materie an sich heranziehen. Recht befriedigend läßt sich erklären, daß Planeten und Monde sich im gleichen Sinn um ihre Zentralkörper bewegen, daß die Rotationen in eben diesem Sinne erfolgen, sowie daß die Planetenbahnen nahezu in dieselbe Ebene fallen und geringe Exzentrizitäten besitzen, letzteres um so mehr, je größer die Masse des Planeten ist.

Außer den vorgetragenen Hypothesen gibt es noch verschiedene andere, welche aber noch weniger wissenschaftlich begründet sind und daher noch weniger die allgemeine Zustimmung der Astronomen gefunden haben als jene. Von ihrer Besprechung sei daher hier abgesehen.

3. Aenderung des physikalischen Zustandes der Erde durch astronomische Einflüsse. Auch darüber, wieweit die Entwickelung unserer Erde durch astronomische Einflüsse bedingt worden ist, gibt es keine einheitliche Meinung. So weist Croll zur Erklärung der Eiszeiten auf die periodisch veränderliche Exzentrizität der Erdbahn hin, infolgedessen der Sommer, der jetzt auf der nördlichen Halbkugel acht Tage länger dauert als der Winter, in früheren Epochen kürzer sein mußte als der Winter. Andere sehen die Ursache der Eiszeit in einer, freilich ganz hypothetischen, durch besonders starke Fleckenbildung verminderten Wärmestrahlung der Sonne. Viele führen allerdings, wie hinzugefügt sei, die Eiszeiten auf terrestrische Ursachen zurück, so auf eine vormals andere Verteilung von Wasser und Land, auf einen anderen Lauf des Golfstroms oder auch auf feuchteres Klima.

Zur Deutung gewisser geologischer Tatsachen und der durch Fossilien bekundeten, von der heutigen abweichenden, geographischen Verbreitung von Tieren und Pflanzen in früheren Zeiten hat Reibisch seine besonders von Simroth zu begründen versuchte „Pendulationstheorie" aufgestellt, wonach die Erde um einen von Ecuador nach Sumatra gehenden Aequatordurchmesser eine Pendelschwingung von 40° Ausschlag ausgeführt habe, die wahrscheinlich durch astronomische Ereignisse, wie Trennung des Mondes von der Erde oder auch Hineinfallen eines früheren zweiten Mondes in die Erde hervorgerufen worden sei. Kreichgauer nimmt sogar eine Wanderung der Erdpole seit der präkambrischen Zeit um fast 180° an, so daß die Rotation der Erde früher in entgegengesetztem Sinn erfolgt sein würde wie heute.

Die Richtungsänderung, welche die Erdachse im Raum, gegen die Fixsterne, ausführt und bekanntlich als Präzessions- und Nutationsbewegung bezeichnet wird, hat keinen Einfluß auf das Klima, weil dabei die Neigung der Erdachse gegen die Erdbahn unverändert bleibt oder nur unbedeutende, periodische Schwankungen erleidet.

Ebensowenig von Bedeutung für das Klima sind wegen ihres geringen Betrages die in den letzten Jahrzehnten von den Astronomen genau verfolgten Polhöhenschwankungen, welche darin bestehen, daß die Erdpole in etwa 420 Tagen um ihre mittlere Lage eine bald weitere, bald engere Kurve beschreiben, wobei sie im Maximum 11 m von der mittleren Lage abweichen. Im Gegensatz zur Präzession und Nutation bleibt hierbei die Rotationsachse der Erde, während sie im Erdkörper andere und andere Lagen annimmt, sich selbst parallel, also immer nach demselben Punkt des Himmels gerichtet. S. auch den Artikel „Sonnensystem" Bd. IX S. 157.

4. Zukunft des Sonnensystems. Was die Zukunft des Sonnensystems anlangt, so haben zwar Lagrange, Laplace, Poisson seine Stabilität bewiesen, d. h. sie haben gezeigt, daß zwar die Bahnelemente, von denen die Dauer des Sonnensystems nicht abhängt, nämlich die Richtungen der großen Achsen der von den Planeten beschriebenen Ellipsen und die Richtungen der Knotenlinien immer andere und andere werden, dagegen diejenigen Elemente, wie die große

Achse selbst, und die Exzentrizität, welche sich nicht beliebig ändern dürfen, wenn nicht das System zugrunde gehen soll, nur periodischen Aenderungen innerhalb gewisser enger Grenzen unterliegen. Aber die genannten Astronomen haben bei ihren Rechnungen die Himmelskörper als punktförmig aufgefaßt, was streng nur zulässig wäre, wenn die Himmelskörper exakte Kugeln wären, während sie in Wirklichkeit Rotationsellipsoide sind. Ferner haben sie nicht berücksichtigt die Gezeitenwirkung und den von Meteoren und kosmischem Staub den Planeten und Monden bei ihrer Bewegung entgegengesetzten Widerstand. Die Stabilitätsbeweise sind daher nur als Näherungen anzusehen; noch lange Jahrmillionen mögen Planeten und Monde in Bahnen wandeln, die von den heutigen kaum verschieden sind, aber so wenig das System von Ewigkeit her besteht, so wenig wird es in alle Ewigkeit weiter bestehen. Nicht ausgeschlossen ist eine plötzliche Vernichtung durch einen in das System geratenden Fixstern, wobei man nicht einmal gleich an einen Zusammenstoß zu denken braucht. Wahrscheinlicher aber dürfte durch die oben genannten Einflüsse eine allmähliche Umgestaltung des Systems stattfinden. Vielleicht nimmt die Sonne die Körper, denen sie früher das Leben geschenkt, wieder in sich auf und verwandelt sich dann bei Annäherung an einen anderen Stern in einen Nebel, um die Entwicklung von neuem zu beginnen.

Literatur. **H. Poincaré**, *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques. Paris 1911.* — **A. M. Clerke**, *Modern cosmogonies. London 1905.* — **Svante Arrhenius**, *Das Werden der Welten. Leipzig 1908.* — **Derselbe**, *Das Schicksal der Planeten. Leipzig 1911.* — **J. Kant**, *Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels. Königsberg 1755.* — **P. S. Laplace**, *Exposition du système du monde. Paris 1796.* — **H. Faye**, *Sur l'origine du monde. Paris 1884.* — **R. du Ligondès**, *Formation mécanique du système du monde. Paris 1897.* — **N. Lockyer**, *The meteoric hypothesis. London 1890.* — **T. J. J. See**, *Researches on the Evolution of stellar Systems, vol. II. The capture Theory of cosmical Evolution. Lynn, Mass. 1910.* — **G. H. Darwin**, *The Tides and kindred Phenomena in the solar system. 1898. Deutsch von A. Pockels. Leipzig 1902.* — **E. Roche**, *Mémoire sur la figure d'une masse fluide soumise à l'attraction d'un point éloigné. Acad. de Montpellier 1849 bis 1851.* — **Fr. Nölke**, *Ueber die Entwicklung der Doppelsternsysteme. Bremen 1911.* — **K. Schwarzschild**, *Die Poincarésche Theorie des Gleichgewichts einer homogenen rotierenden Flüssigkeitsmasse. Neue Annalen d. Münchener Sternwarte Bd.* 3. *München 1898.* — **F. R. Moulton**, *On the Evolution of the Solar System. Astrophys. Journ., Vol.* 22. *Chicago 1905.* — **Croll**, *On the physical cause of the change of climate during geological epochs. London 1864.* — **H. Simroth**, *Die Pendulationstheorie. Leipzig 1907.* — **D. Kreichgauer**, *Die Aequatorfrage in der Geologie. Steyl 1902.*

Otto Knopf.

Kowalevsky
Alexander.

Geboren am 7. (19.) November 1840 in Dünaburg, gestorben am 9. (22.) November 1901 in Petersburg. Er studierte in Heidelberg und Tübingen seit 1859. Später bereiste er das Mittelmeer, Suez, Algerien usw. Er wurde Professor an der Universität Petersburg und Mitglied der Akademie daselbst. Kowalevsky hat grundlegende Arbeiten über die Embryologie der Tunicaten (1866 bis 1871) und des Amphioxus (1867) geliefert und auf Grund seiner Befunde zum ersten Male eine annehmbare Hypothese über den Zusammenhang der Wirbeltiere und Wirbellosen gegeben. Von Bedeutung sind weiter seine Arbeiten über den Balanoglossus 1860, über die Entwicklung der Rippenquallen 1865 und über die Embryologie vieler Würmer und Arthropoden („Embryologische Studien an Würmern und Arthropoden" Petersburg 1871). Auch hat er sich mit dem Exkretionssystem und den Lymphcysten der Evertebraten beschäftigt.

Die auch in russischer Sprache verfaßten Untersuchungen über die Entwicklung der Brachiopoden (1874) und Coelenteraten (1879) bieten vieles Neue. Kowalevskys Verdienst ist es, die Gastrula, die nach Haeckel so wichtige zweischichtige Entwickelungsform aller Tiere, auch bei den Jugendstadien eines einfachsten Wirbeltieres, des Amphioxus, nachgewiesen zu haben. Er suchte durch seine über das gesamte Tierreich ausgedehnten embryologischen Untersuchungen, die schon von Huxley ausgesprochene Vermutung zu bestätigen, daß das Ektoderm und Entoderm der bei allen Metazoenklassen auftretenden Gastrula homologe Bildungen seien. Kowalevsky hat also eigentlich die Keimblätterlehre begründet, die dann von Haeckel nach der phylogenetischen Seite hin weiter ausgebaut wurde.

Seine Arbeiten sind größtenteils im Archives de Zoologie expérimentale und in den Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg erschienen.

Literatur. **Fr. Dannemann**, *Die Naturwissenschaften in ihrer Entwickelung und ihrem Zusammenhange. IV. Bd. Leipzig-Berlin 1913.* — **Burckhardt**, *Geschichte der Zoologie. Leipzig 1907.* — **Butschinsky**, *Biographie in Mémoires Soc. Nat. Nouv. Russie. Odessa T. 24.*

W. Harms.

Kraftmessung.

1. Einheit. 2. Absolute Kraftmessung. 3. Feder, Federwage, Dynamometer. 4. Torsion, Torsionswage. 5. Bifilare Aufhängung. 6. Tor-

sionsinstrument. Torsionsgalvanometer. 7. Aufhängefaden: Kokonfäden, Quarzfäden, Wollastondrähte. 8. Verschiedene Meßinstrumente.

1. Einheit. Einheit der Kraft ist diejenige Kraft, welche der Masseneinheit (1 Gramm) in der Zeiteinheit (1 Sekunde) die Geschwindigkeitseinheit (1 cm/sec) oder welche der Masseneinheit die Einheit der Beschleunigung (1 cm/sec^2) mitteilt. Die Einheit der Kraft ist demnach 1 cm g/sec^2; man nennt sie nach dem Vorgang von Clausius 1 Dyn. — Praktisch gemessen werden Kräfte durch Vergleichung mit der Kraft, mit der die Masseneinheit, das Gramm von der Erde angezogen wird; diese Kraft nennt man 1 Gramm-Gewicht. Da die Masse 1 g beim freien Fall unter der Wirkung der Anziehungskraft der Erde in 1 sec den Geschwindigkeitszuwachs 980,62 cm/sec, d. h. die Beschleunigung 980,62 cm/sec^2 erfährt, so ist 1 Gramm-Gewicht = 980,62 Dyn, wobei zu bemerken ist, daß der Zahlenfaktor 980,62 nur für einen Ort der Erdoberfläche gilt, welcher unter 45° Breite im Meeresniveau gelegen ist (vgl. den Artikel „Schwere"). 1 Gramm-Gewicht ist also eine mit dem Beobachtungsort variable Größe, welche vom Pol zum Aequator abnimmt. Allgemein kann man setzen: 1 Gramm-Gewicht $= 980{,}62\ (1 - 0{,}00264 \,.\, \cos 2\varphi - 0{,}0000003\ H)$ Dyn, wo φ die geographische Breite des Beobachtungsortes und H seine Meereshöhe in Meter bedeutet. Umgekehrt ist 1 Dyn gleich 0,00101976 Gramm-Gewicht (45°); ein Dyn ist also ein wenig größer als die Anziehung der Erde auf 1 mg.

2. Absolute Kraftmessung. Als vornehmstes Instrument zur Messung von Kräften haben wir bereits die Hebelwage kennen gelernt (vgl. den Artikel „Massenmessung"). Es war damals darauf hingewiesen, daß die Verwendbarkeit der Hebelwage zur Vergleichung von Massen lediglich auf dem physikalischen Gesetz beruht, daß sich die Massen wie die Gewichte verhalten. In Wirklichkeit vergleicht man mit der Wage nur Gewichte und es ist nur dann erlaubt, aus der Gleichheit von Gewichten auf die Gleichheit von Massen zu schließen, wenn sich die beiden Massen in gleicher Höhe, d. h. in gleicher Entfernung vom Erdmittelpunkt befinden. Ist das nicht der Fall, ändert man z. B., während man den Ort der einen Masse festhält, die Höhenlage der anderen Masse, so kann man dadurch eine Gewichtsvermehrung oder Gewichtsverminderung derselben herbeiführen, je nachdem man sie der Erdoberfläche nähert oder von ihr entfernt. — Auf dieser Tatsache beruht eine Methode zur Bestimmung der Aenderung der Schwere mit der Höhe (vgl. den Artikel „Schwere"). Die Wage ist, wie wir gesehen haben, einer sehr hohen Genauigkeit fähig; mit einer guten Wage noch kleine Bruchteile eines Dyn zu messen, bietet keine Schwierigkeit.

Die Wage ist auch geeignet andere Kraftwirkungen zu messen, welche vertikal gerichtet sind. Als Beispiel möge hier nur die Druckwage genannt werden, mit welcher man die von einer eingeschlossenen, komprimierten Gas- oder Flüssigkeitsmasse auf einen Stempel ausgeübte Kraft äquilibriert.

Liegt die Richtung der zu messenden Kraft nicht vertikal, so hat man sie durch passende Vorrichtungen vertikal zu machen. Denken wir etwa den Stempel der Druckwage horizontal wirkend, so kann man ihn doch durch Vermittelung eines über eine Rolle geführten Fadens vertikal an einer Schale angreifen lassen, welche man mit passenden Gewichtsstücken beschwert.

3. Feder, Federwage, Dynamometer. Ein bequemer Ersatz für die Hebelwage, welcher einerseits den fortwährenden Gebrauch von Gewichtsstücken unnötig macht und auch die direkte Messung der Kraft in beliebiger, nicht nur in der vertikalen Richtung erlaubt, ist die Feder. Bei der Feder macht man von einer Eigenschaft des Materials (oft Stahl) Gebrauch, die man Elastizität nennt, und deren Wesen darin besteht, daß das Material nur in einer bestimmten Form im Gleichgewicht ist und allen formverändernden Kräften einen gewissen Widerstand entgegensetzt (vgl. den Artikel „Elastizität").

Die Feder haben wir als Vorrichtung zur Massenvergleichung ebenfalls schon früher kennen gelernt (vgl. den Artikel „Massenmessung" unter 9); auch bei der Feder beruhte die Massenvergleichung auf der Vergleichung der Gewichte der beiden Massen. Die gebräuchlichste Form der Feder ist diejenige einer Spirale, welche meist durch die zu messende Kraft auf Zug oder Druck (manchmal aber auch auf Zu- oder Aufdrehen; vgl. Abschnitt 6) beansprucht wird. Für kleine Aenderungen der angreifenden Kraft erleidet die Spiralfeder prozentuale Längenänderungen; man kann also aus diesen auf die Größe der Kraft schließen. Im übrigen muß die Feder in vertikaler Lage durch aufgelegte oder angehängte Gewichte auf absolutes Maß geeicht werden. Die Eichung hat, wie aus Abschnitt 1 hervorgeht, wenn sie in Gramm-Gewicht ausgedrückt ist, nur für einen bestimmten Ort der Erdoberfläche Gültigkeit; dieser Fall liegt z. B. bei der Benutzung der Feder in der Federwage vor, einem Instrument, welches verschieden zeigt, je nachdem es sich mit der gleichen Belastung im Meeresniveau oder auf einem Berge, in der Nähe des Aequators oder des Pols

befindet. Ist das Eichungsresultat aber auf Dyn umgerechnet und eine mit der Feder verbundene Skale nach Dyn beziffert, so sind die späteren Ablesungen auf der Skale vom Beobachtungsorte unabhängig. In dieser Form nennt man ein Instrument, dessen wirksamer Bestandteil eine Feder ist, ein Dynamometer.

In der Technik wird die Feder des Dynamometers meist nicht in der Form einer Spirale, sondern in einer der Ellipse nahekommenden Form benutzt (Fig. 1; Aus-

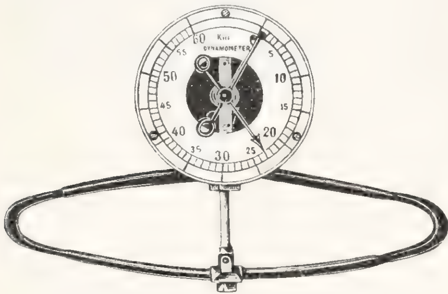


Fig. 1.

führungsform von Leppin & Masche, Berlin). Die Kraft läßt man dann in der Richtung des kleinen Durchmessers der Ellipse wirken und zwar meist in dem Sinne, daß eine Vergrößerung der Kraft eine Vergrößerung des kleineren Ellipsendurchmessers entspricht. Die durch Einwirkung der Kraft entstehende Formänderung der Feder wird durch Zeigerübertragung im vergrößerten Maßstabe sichtbar und ablesbar gemacht. Auch das Dynamometer der Technik ist, wenn es einmal nach Gramm- oder Kilogramm-Gewicht oder nach Dyn geeicht ist, wie die Spiralfeder, zur Messung beliebig gerichteter Kräfte brauchbar.

4. Torsion, Torsionswage. Wird ein vertikal hängender belasteter Draht an seinem oberen Ende in eine Fassung fest eingespannt und durch eine am unteren Ende angreifende Kraft tordiert, so wird er der Wirkung dieser Kraft nur so lange folgen, bis die dem Draht innewohnende torsionselastische Kraft der angreifenden Kraft gleich geworden ist.

Die an dem belasteten Draht angreifende Kraft ist nach den Begriffen der Mechanik durch ihr Moment charakterisiert, d. h. das Produkt der Kraft mit ihrer senkrechten Entfernung vom Aufhängedraht. Ist beispielsweise der Draht mit einem horizontal gerichteten Stäbchen von der Länge 2l belastet, an dessen eines Ende, senkrecht zur Stäbchenrichtung die Kraft k angreift, so ist das Moment dieser Kraft $M = kl$. In dieser Bezeichnung kann man sagen, daß je größer für einen bestimmten Draht der Torsionswinkel φ wird, um so größer auch das Moment M der tordierenden Kraft ist, und zwar ist für dünne Drähte das Moment M dem Torsionswinkel proportional, es ist also

$$M = C\varphi,$$

wo C eine Konstante bedeutet, welche dem Zahlenwert entspricht, den das Moment der Kraft annimmt, wenn das belastete Ende des Drahtes um die Winkeleinheit, d. h. denjenigen Kreiswinkel (57° 14′ 44,8″) gedreht wird, dessen Bogenlänge gleich dem Radius des Kreises ist. Mit Hilfe eines Drahtes, für welchen C bekannt ist, könnte man also aus dem Torsionswinkel das Moment einer angreifenden Kraft und bei bekanntem Krafthebelarm l die Kraft selbst ableiten.

Der Weg zur Bestimmung der Konstante C ist hierdurch gewiesen. Man hätte nur nötig nach den Regeln von Nr. 2 die Kraft zu ermitteln, welche an dem Stäbchen, senkrecht zu diesem in der Entfernung 1 cm von seinem Aufhängepunkt den Draht um die Winkeleinheit tordiert erhält; ist diese Kraft a Dyn, so ist auch C = a cm . Dyn.

Diese Methode der Bestimmung von C ist unbequem und ungenau. Man ermittelt vielmehr C in der Weise, daß man durch Herausdrehen des Stäbchens aus seiner Ruhelage und Wiederloslassen das ganze System, Draht und Stäbchen, in Torsionsschwingungen versetzt, und die Schwingungsdauer T, d. h. die Zeit zwischen der größten Elongation nach der einen Seite und der größten Elongation nach der anderen Seite bestimmt. Da die Torsionsschwingungen eines Drahtes selbst für große Elongationen isochron sind, d. h. da bei genügend dünnem Drahte für kleine und große Ausschläge die Schwingungsdauer T die gleiche ist, so lassen sich die Torsionsschwingungen mathematisch wie die Schwingungen eines Pendels behandeln und es ergibt sich auf einem hier nicht näher zu erörterndem Wege für C der Wert

$$C = \frac{\pi^2 K}{T^2}.$$

Hierin bedeutet K das Trägheitsmoment des Stäbchens in bezug auf seine Drehungsachse (die Achse des Fadens). Man kann es bei regelmäßiger Form des Stäbchens berechnen; bei unregelmäßiger Form desselben bestimmt man das Trägheitsmoment aus Schwingungen ohne und mit einer Zusatzbelastung, deren Trägheitsmoment in bezug auf die Fadenachse bekannt ist. Näheres hierüber findet man im Artikel „Drehbewegung".

Die klassische Form eines auf die Torsionselastizität gegründeten Meßinstrumentes ist die Coulombsche Drehwage (Fig. 2). Das in einem drehbaren Kopf mittels eines

Fadens aufgehängte Stäbchen trägt an seinem einen Ende ein leichtes vergoldetes Holundermarkkügelchen n. Durch eine Oeffnung im Deckel kann ein zweiter Stab mit genau ebensolcher Kugel m in das Gefäß eingeführt und darin in einer festen Lage fixiert werden. Die Kugel n ist elektrostatisch geladen, m wird ebenfalls durch Berührung des Kügelchens a mit einer Quelle statischer Elektrizität geladen. Die Größe der anziehenden oder abstoßenden elektrischen Kraft wird aus dem Ausschlag des das Kügelchen n tragenden Stäbchens bestimmt, die Größe des Ausschlags wird nötigenfalls aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitet; zur Beobachtung kleiner Ausschläge trägt das Stäbchen ein kleines Spiegelchen. Mit diesem Instrument hat Coulomb die Gesetze der elektrostatischen Anziehung studiert (vgl den Artikel „Elektrostatische Messungen").

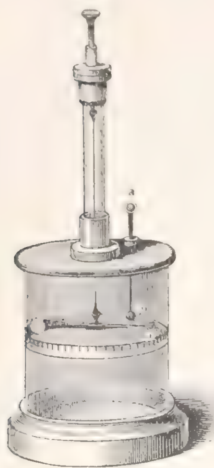


Fig. 2.

Mit einer ähnlichen Drehwage hat Cavendish die Gravitationskonstante bestimmt. Andere Anwendungen der Torsionselastizität zur Messung von Kräften werden wir später (unter 8) kennen lernen.

5. Bifilare Aufhängung. Die bifilare Aufhängung besteht im Gegensatz zu der unter Nr. 4 beschriebenen unifilaren Aufhängung bei der Drehwage, darin, daß man den Körper — das Stäbchen der Drehwage — welches man in Schwingungen versetezn will, an zwei gleichlangen Fäden aufhängt. Je nach der gewünschten Empfindlichkeit sind die Fäden näher oder weiter voneinander gespannt; sie können parallel oder divergent zueinander angeordnet sein. Ein bifilar aufgehängter Körper befindet sich im Gleichgewicht, wenn die beiden Fäden in derselben Vertikalebene liegen; jedes Herausdrehen aus dieser Lage erzeugt eine rückdrehende Kraft, die, wenn man den Körper losläßt, Schwingungen um die Gleichgewichtslage verursacht.

Während bei der unifilaren Aufhängung die rückdrehende Kraft ihren Ursprung lediglich in der Torsionselastizität des Aufhängefadens hatte, wird sie bei der bifilaren Aufhängung der Hauptsache nach durch die Schwerkraft hervorgerufen. Der von den Fäden getragene Körper befindet sich nämlich nur dann in seiner tiefsten Lage, wenn die Fäden in derselben Vertikalebene ausgespannt sind; in jeder anderen Stellung ist er ein wenig gehoben und zwar um so mehr, je mehr er aus der Gleichgewichtslage herausgedreht wird, und strebt infolgedessen mit geringerer oder größerer Kraft in seine tiefste Stellung zurück.

Bezeichnet man mit e_1 und e_2 den oberen und unteren Horizontalabstand der beiden Aufhängefäden, mit h die senkrechte Entfernung der oberen und unteren Aufhängepunkte — bei parallelen Fäden die Fadenlänge — in cm, mit m die angehängte Masse vermehrt um die halbe Masse der Fäden in g, so ist die bifilare Direktionskraft der Schwere

$$D = gm. \frac{1}{4} \frac{e_1 e_2}{h} \text{ cm.Dyn.}$$

wo g die Fallbeschleunigung, unter 45° im Niveau des Meeres $g = 980{,}62$ cm/sec², bedeutet (vgl. unter 1). Bei einem Ablenkungswinkel α des aufgehängten Körpers ist das auf diesen wirkende rücktreibende Drehmoment $D . \sin\alpha$.

Ist beispielsweise die Masse des aufgehängten Körpers 50 g, die Masse der Fäden 0,6 g, so ist $m = 50{,}3$ g; ist ferner die Fadenlänge 200 cm, die Entfernung der Fäden $e_1 = e_2 = 6$ cm, so ist

$$D = 981.50.3. \frac{1}{4} \cdot \frac{6.6}{200} \text{ cm.Dyn}$$
$$= 2220 \text{ cm.Dyn.}$$

Dieser Wert für D ist noch um einen kleinen Betrag zu verbessern, der davon herrührt, daß der Aufhängedraht eine gewisse Steifigkeit besitzt und darum der Bewegung einen kleinen Widerstand entgegensetzt; die Steifigkeit ist vom Material des Drahtes abhängig. Ferner spielt auch die Torsionselastizität des Aufhängedrahtes noch eine geringe Rolle und muß darum berücksichtigt werden. Der Wert der Direktionskraft wird durch beide Einflüsse nur um Beträge geändert, welche meist kleiner als 1 Promille sind.

6. Torsionsinstrument. Torsionsgalvanometer. Bei den unifilaren unter 4. beschriebenen Instrumenten, insbesondere bei der Torsionswage leitete man die zu messende Kraft aus dem Ausschlage her, welchen das am Torsionsfaden hängende Stäbchen unter der Wirkung der Kraft erfuhr. Solange die zu messende Kraft allein durch die Torsionskraft des Fadens äquilibriert wird, bietet das Verfahren keine Schwierigkeiten. Es wird aber unübersichtlich, wenn zu der Torsionskraft noch eine zweite richtende Kraft hinzukommt. Dieser Fall kann bei-

spielsweise bei Galvanometern eintreten, wo außer der Torsionskraft des Fadens auf die aufgehängte Magnetnadel noch die richtende Kraft des Erdmagnetismus einwirkt.

Wie diese Schwierigkeit umgangen werden kann, dafür mag ein vor längerer Zeit von der Firma Siemens & Halske konstruiertes Galvanometer, das Torsionsgalvanometer, als Beispiel dienen. Die Magnetnadel, hier in der Form eines Glockenmagneten, ist nicht an einem Faden oder Drahte, sondern an einer Spiralfeder aufgehängt. Das Instrument wird durch Drehen des ganzen Gehäuses so orientiert, daß der Magnet in seiner Ruhelage in den magnetischen Meridian einspielt. Die obere Befestigungsstelle der Spiralfeder ist um die vertikale Achse der Feder mittels eines von außen zugänglichen Knopfes drehbar und die Größe der Drehung kann an einem Zeiger abgelesen werden. Schickt man einen Strom durch das Galvanometer, so wird die Magnetnadel aus dem magnetischen Meridian abgelenkt; man beobachtet aber jetzt nicht diese Ablenkung, sondern dreht an dem Knopf die Spiralfeder so weit zurück, daß die Magnetnadel sich wieder im Meridian befindet; der hierzu nötige Drehungswinkel sei α. Dann ist durch diese Drehung die richtende Kraft des Erdmagnetismus ausgeschaltet und die zu messende Kraft lediglich noch durch die elastische Kraft der Spiralfeder kompensiert, infolgedessen gelten wieder einfache Beziehungen. Will man mit dem Galvanometer die Stromstärke i des durch das Galvanometer geschickten Stromes messen, so gilt $i = C \cdot \alpha$, wo C eine Konstante bedeutet; man bestimmt sie durch Vergleichung mit einem Normalgalvanometer oder absolut, indem man das Galvanometer mit einem Silbervoltameter in Reihe schaltet, mit Hilfe dessen man die Stromstärke selbst finden kann (vgl. den Artikel „Elektrischer Strom“). Die Konstante kann ihren Wert mit der Zeit ändern, einerseits dadurch, daß der Nadelmagnetismus variiert, andererseits auch durch Temperatureinflüsse, welche insonderheit auf die elastische Kraft der Spiralfeder einwirken.

7. Aufhängefäden. Als Aufhängefäden für Torsionsmeßinstrumente benutzt man seit der Konstruktion der Drehwage Kokonfäden, die man in verschiedener Stärke durch Abspulen der Kokons von Seidenspinnern erhält. Sehr feine Fäden gewinnt man, indem man eine Spinne, die man in den Fingern hält, frei herabfallen läßt. Kokonfäden haben, im Hinblick auf ihre geringe Stärke, eine große Tragfähigkeit. Sie lassen sich für höhere Belastungen zu Bündeln vereinigen, die man durch Aufwickeln eines langen Fadens über zwei parallel befestigte Glasstäbe und nachheriges Verschlingen der Enden herstellt.

In neuerer Zeit benutzt man nach dem Vorgange von Boys (1887) zur Aufhängung in Meßinstrumenten Quarzfäden. Quarzfäden werden in der Weise hergestellt, daß man ein einerseits festgehaltenes Quarzstäbchen mittels Kitt oder dgl. an einem auf einer Armbrust liegenden Pfeil befestigt, während das andere Ende des Quarzstäbchens fest eingespannt ist. Dann wird die Mitte des Stäbchens im Knallgasbrenner geschmolzen, und nachdem der Quarz weich geworden ist, die Armbrust abgedrückt; der mit einer Spitze versehene Pfeil wird in größerer Entfernung mit einem vorgehaltenen Brett aufgefangen. Man erhält Fäden verschiedener Stärke je nach dem Grade der Erweichung des Quarzglasstäbchens im Augenblick des Abdrückens der Armbrust. — Quarzfäden werden im Gegensatz zu Kokonfäden, die auch für bifilare Aufhängungen verwendet werden, in der Regel nur unifilar benutzt. Da sie sich nicht in Schlingen verknoten lassen, werden sie mit dem Kopf des Meßinstrumentes und mit dem schwingenden Körper durch Schellack verbunden. Quarzfäden haben vor Kokonfäden wesentliche Vorteil. Einerseits sind sie nicht wie diese hygroskopisch, erleiden also auch keine vorübergehenden Längenänderungen unter dem Einfluß der wechselnden Luftfeuchtigkeit, sodann besitzen sie bei großer Tragfähigkeit eine sehr geringe elastische Nachwirkung, d. h. auch bei stärkerem Herausdrehen aus der Gleichgewichtslage, kehren sie, losgelassen, fast völlig in diese zurück. Endlich kann man sie, was für ihre Verwendung z. B. in Elektrometern nützlich ist, elektrisch leitend machen, indem man sie nach demselben Rezept wie Glas oberflächlich versilbert oder durch Bestreichen mit einer Salzlösung, die man eintrocknen läßt, hygroskopisch macht.

Außer Kokon- und Quarzfäden benutzt man zur Aufhängung auch wohl Metalldrähte, die aber wegen der größeren Fadensteifigkeit größere Unempfindlichkeit der Meßinstrumente bedingen. Ausgenommen sind ganz dünne Drähte, sogenannte Wollastondrähte, meist aus Platin bestehend, welche in der Weise hergestellt werden, daß man ein Metall in ein anderes, etwa Platin in Silber, einbettet und beide Metalle zusammen durch das Zieheisen führt. Schließlich wird das äußere Metall, Silber, welches etwa den zehnfachen Querschnitt ausfüllt wie Platin, abgeätzt.

Wird eine sehr geringe Empfindlichkeit des Meßinstrumentes gefordert, so benutzt man — meist in bifilarer Aufhängung — statt der Drähte Metallbänder.

8. Verschiedene Meßinstrumente. Die

Torsion von Drähten und Fäden wird zur Messung der verschiedenartigsten Kräfte benutzt. Aus dem Gebiete der reinen Mechanik haben wir (unter 4) bereits die Coulombsche Drehwage zur Ermittelung der allgemeinen Gravitationskonstante kennen gelernt. Kräfte der Flüssigkeits- und Gasbewegungen, insbesondere aber auch die bei der Fortpflanzung von Schallwellen ins Spiel tretenden Kräfte lassen sich mit Meßinstrumenten ähnlich der Drehwage bestimmen.

Auch die sehr viel geringeren Kräfte der Licht- und Wärmestrahlung lassen sich durch die Torsion von Fäden messen. Ein empfindliches Meßinstrument für diese Zwecke bilden z. B. zwei symmetrisch seitlich an einem Quarzfaden befestigte geschwärzte Flügelchen, deren einer bestrahlt wird. Dem mit Spiegel und Skale gemessenen Ausschlage kann die Strahlungsenergie ungefähr proportional gesetzt werden, wenn sich das schwingende System in einem nahezu luftfreien Raume befindet.

Magnetische, namentlich erdmagnetische Kräfte werden durch Schwingungs- und Ablenkungsbeobachtungen aufgehängter Magnetnadeln gemessen (Magnetometer); die Aufhängung kann je nach dem gewünschten Zweck unifilar oder bifilar sein. Allein auf der Fadentorsion beruht beispielsweise das unifilare Torsionsvariometer, bei welchem man die Nadel durch Drehung am Torsionskopf des Instrumentes bis zur Ostwestrichtung ablenkt; es besteht dann eine einfache Beziehung zwischen der erdmagnetischen Kraft und der Fadentorsion.

Groß ist endlich die Zahl der auf der Torsionselastizität beruhenden elektrischen Meßinstrumente, Drehwage, Elektrometer, Tangenten- und Sinusbussole, Galvanometer usw. Bei all diesen Instrumenten ist es, wie schon unter 6 hervorgehoben, nicht mehr allein die Fadentorsion, welche die zu messende Kraft kompensiert, sondern es tritt die Richtkraft des Erdmagnetismus auf die schwingende Magnetnadel hinzu, welche vielfach die Torsionskraft des Fadens erheblich übertrifft. Man kann sie stark schwächen oder auch wohl nahezu zugunsten der Torsionskraft aufheben, wenn man die Magnetnadel astasiert, d. h. statt einer Magnetnadel ein Nadelpaar mit entgegengesetzt gerichteten Polen verwendet, oder das Meßinstrument mit einem Schutzring von weichem Eisen umgibt, der durch seinen Eigenmagnetismus die Wirkung des Erdmagnetismus abschwächt. Auf Einzelheiten dieser und ähnlicher Anordnungen, die dem gleichen Zweck dienen, kann hier nicht eingegangen werden (vgl. die elektrische Messungen betreffenden Artikel).

Literatur. *Die verschiedenen Kompendien der Physik:* ***Müller-Pouillet,*** *Braunschweig.* — ***Wüllner,*** *Leipzig.* — ***Winkelmann,*** *Leipzig.* — ***Chwolson,*** *Braunschweig.* — ***Kohlrausch,*** *Praktische Physik. Leipzig.* — *Auch technische Lehrbücher.*

Karl Scheel.

Krebse. Krebstiere.

Crustaceen. Die durch den Besitz zweiästiger Gliedmaßen und durch Kiemenatmung ausgezeichnete Gruppe der Gliedertiere (vgl. den Artikel „Crustacea").

Kreideformation.

1. Name. Grenzen. Gliederung. 2. Facies. 3. Fauna und Flora. 4. Geographische Verbreitung. 5. Paläogeographie. Faunenprovinzen. Klima. 6. Bewegungen der Erdkruste. Vulkanische Erscheinungen. 7. Nutzbare Ablagerungen.

1. Name. Grenzen. Gliederung. Die Kreideformation beschließt die Reihe der drei mesozoischen Formationen. Sie folgt dem Jura und wird überlagert vom Tertiär, von beiden teils scharf geschieden, teils allmählich zu ihnen überleitend. Ihr Name leitet sich her von kreidigen Gesteinen, der weißen Schreibkreide, die in den jüngeren Stufen der Formation besonders in Nordeuropa ausgebildet sind; er kam in Aufnahme im Anfang des 19. Jahrhunderts (Élie de Beaumont; Omalius d'Halloy: système crétacé; Roemer: Kreidegebirge; Lyell: cretaceous group).

Die untere Grenze der Kreide- zur Juraformation ist vielenorts klar gekennzeichnet durch auf Bodenbewegungen beruhende Lücken in der marinen Schichtenfolge und Diskordanzen, so im Pariser Becken, im Jura, in Nordwestdeutschland. Streitig war sie lange Zeit in Südeuropa im Bereiche der mediterranen Entwickelung (Rhônebecken), wo ein allmählicher Uebergang vom Jura zur Kreide stattfindet; hier ist die Grenze zu ziehen unterhalb der Zone des Hoplites Boissieri Pict., so daß dessen Lager, das Berriasien, als Beginn der Kreidezeit zu gelten hat. Die obere Grenze zur Tertiärformation ist am besten zwischen Danien und Montien zu legen, da das erstere noch in vieler Beziehung eine enge Verbindung mit der Kreideformation zeigt, die sich z. B. im Auftreten der letzten Rudisten äußert, während Nummuliten noch fehlen; außerdem ist die Grenze zwischen Danien und Montien häufig durch Schichtlücken kenntlich gemacht.

Herkömmlich wird die Kreideformation in zwei große Gruppen zerlegt, in die untere Kreide oder das Paläokretazikum (Infracrétacé) und in die obere Kreide oder das Neokretazikum (Supracrétacé). Bei dieser Teilung fällt die Grenze zwischen beiden Gruppen an die Wende von Gault- und Cenomanstufe. Es empfiehlt sich jedoch, von dieser allerdings eingebürgerten Zweiteilung abzugehen und eine Dreiteilung an ihrer Stelle anzunehmen. Zu der letzteren neigt Kilian, wenn er auch aus nicht zu übersehenden historischen Gründen die alte Gruppierung beibehalten möchte; sie ist von E. Haug bereits durchgeführt worden.

Es ergibt sich dann eine Gliederung in

1. Unterkreide (abgekürzt Ukr.) mit den Stufen:

a) Valanginien (V.); oder Valendisstufe; sogenanntes unteres Neokom mit seinem untersten Horizont, dem Berriasien;

b) Hauterivien (H.); sogenanntes mittleres Neokom;

c) Barrémien (B.); Barrêmestufe;

d) Aptien (A.); Aptstufe; c und d sogenanntes oberes Neokom.

2. Mittelkreide (Mkr.) mit den Stufen:

e) Albien oder Gault (G.);

f) Cenoman (C.);

g) Turon (T.).

3. Oberkreide (Okr.) mit den Stufen:

h) Emscher oder Coniacien (E.);

i) Senon (S.), mit den Unterstufen des Santonien, Campanien, Maastrichtien, Danien.

Für eine solche Gliederung sprechen einmal paläontologische Gründe, die sich vor allem stützen auf das zeitliche Erscheinen bestimmter Ammoniten; so finden sich auf die Ukr. beschränkt die Acanthoceratiden mit Acanthoceras und Stoliczkaia, die Hopliten s. str., die Schlönbachien, Mortoniceraten und Placenticeraten. Weiter spricht für diese Gliederung, daß die Stufen der Mkr. ein Ganzes bilden durch große transgressive Meeresbewegungen über Festlandsmassen („cenomane" Transgression), die jedoch nicht erst, wie früher angenommen, im C. beginnen, sondern vielfach bereits im G. einsetzen. Zweifelhaft könnte vielleicht die Zurechnung des T. zur Mkr. bleiben.

2. Facies. Die Kreideformation zeichnet sich durch raschen Wechsel der lithogenetischen Bedingungen aus, unter denen sich gleichaltrige Schichten bildeten. Schon ihre Namen, wie Kreide-, Quader-, Grünsandformation, weisen auf solche Unterschiede hin. Die wichtigsten Facies sind folgende:

a) Terrestre Bildungen. Teils sind es Verwitterungsrinden (Bauxit in Südfrankreich) oder Sande und Konglomerate mit Pflanzenlagern und Landtierresten (kontinentale Facies), teils Süßwasserkalke und -sandsteine mit Süßwasser- und Landmollusken und Pflanzen als Absätze von Binnenseen und Flüssen (limnische Facies), teils Kalke und Tone mit Salz- und Gipslagern und Brackwasserfossilien wie Cyrena, Unio, Melania (brackische Facies). Solche, vielfach unter sich zusammenhängende Bildungen finden sich in Nordeuropa (Wealdenformation Nordwestdeutschlands, Belgiens, Südenglands); in Portugal und Grönland; in Nordamerika als Potomac-, Tuscaloosa-, Kootanieformation, als die jüngeren Dakota- und Laramieformationen; in Südafrika als Uitenhage-Schichten; in Indien und in Peru. Häufig bezeichnen terrestre Bildungen wie in Europa den Uebergang von Jura zu Kreide, sind aber auch in anderen Stufen der Kreide besonders außerhalb Europas nicht selten. Von Bedeutung sind sie wegen der Reste von Landtieren (so die Morrisonformation, die Atlantosaurus -Beds in Nordamerika; die Ukr. von Deutsch-Ostafrika; der Wealden von Bernissart) und wegen ihrer oft sehr reichen und ausbeutungswürdigen Kohlenlager.

b) Marine Bildungen. Die litorale Facies der Küstennähe und die neritische des Seichtwassers umfassen gemeinsam eine Reihe wechselnder Absätze wie Breccien, Konglomerate, Sande, Sandsteine, Kalke und Tone, daneben die neritische fast ausschließlich kalkige, aus Organismen entstandene zoogene Bildungen: zoogene und Riff-F. Zu den minerogenen Absätzen gehören die in der Kreide weitverbreiteten Transgressionskonglomerate wie Hils-, Gosau-, cenomane Konglomerate; die nach ihrer Absonderung so benannten verschiedenartigen Quadersandsteine in Sachsen, Böhmen, Schlesien, die mit zunehmendem Kalk-Tongehalt in Plänersandstein und Pläner übergehen (Pläner in Nordwestdeutschland), die Neokom- und Karpathensandsteine; ferner die durch Glaukonitkörnchen, den Ausfüllungen von Foraminiferengehäusen, grüngefärbten Grünsande (oder Tourtia) und -sandsteine in England, Frankreich, Westfalen, Rußland, Nordamerika.

Die litorale Fauna besteht aus Ostreen, Bohrmuscheln, vereinzelten Seeigeln und Schnecken; Ammoniten dürften nur verschwemmt vorkommen. Viel reicher ist die neritische Fauna; Muscheln (Exogyren, Trigonien) nehmen den größten Anteil an ihr, daneben Echiniden (Spatangenkalke), Schnecken und Brachiopoden; zahlreiche Ammoniten leben in ihr, so Holcostephanus, Hoplites, Acanthoceras, Pachydiscus. Spongien und Bryozoen bilden hier die Bryozoen- und Spongitenfacies.

Die zoogene und Riff-Facies zeigt rein kalkige, mächtige, mehr oder weniger geschichtete, als Stöcke oder linsenförmige Einlagerungen auftretende Bildungen. Sie werden in der

Ukr. auch als Urgonfacies (des Barrême und Aptien in den Pyrenäen, Alpen, Jura, Italien, Deutsch-Ostafrika, Nordamerika), als Schratten- oder Requienienkalk bezeichnet. Hervorragenden Anteil an ihrem Aufbau nehmen weniger die meist zurücktretenden Korallen, als Echiniden und sogenannte pachyodonte Muscheln wie Matheronia, Monopleura, Requienia, Toucasia. Organogener Entstehung sind auch Hippuritenkalke, Foraminiferenkalke und -mergel.

Die Schreibkreide, lange als Tiefseeabsatz angesehen, ist kein solcher, sondern in flachen Meeren bis 300 m Tiefe abgesetzt; sie findet sich in der Mkr. und Okr. von Nordeuropa und Nordamerika. Sie enthält neben minerogenen Kalkteilchen Foraminiferenschälchen, Reste von Bryozoen, Mollusken und ähnelt dem rezenten Globigerinenschlamm. — Die gelbliche Tuffkreide des Maastrichtien von Maastricht enthält meist in Bruchstücken zahlreiche Bryozoen, Seeigel (Cardiaster), Muscheln, Rudisten. — Die Flyschfacies stellt eine sehr fossilarme, schwer zu gliedernde, oft mächtige Reihe von schlammigsandigen Absätzen dar, die sich am Rande kontinentaler Massen bildeten; hierher gehört der alpine Flysch verschiedenen Alters, der Flysch der Pyrenäen; die Teschener und Wernsdorfer-Schichten der Karpathen; zum Teil wohl die Bündner Schiefer der Schweiz.

Die pelagische Facies, auch bathyale Facies oder F. vaseux genannt, sich in tieferen geosynklinalen Meeren bis zu 1000 m Tiefe findend, zeigt mächtige, gleichförmige, tonige, mergelige und feinkalkige Absätze. Ihre Fauna ist reich an Ammoniten, deren Genera Lytoceras, Phylloceras, Desmoceras auf sie fast beschränkt sind, dagegen arm an anderen Fossilien. In der pelagischen Mergelfacies sind die Ammoniten häufig verkiest, in der Kalkfacies verkalkt. Zu der ersteren gehören der Speetonclay Englands, der Hilston Nordwestdeutschlands, die Flammenmergel des Gault in Hannover, verschiedenalterige Mergel in Südfrankreich, Südostspanien, Rußland (Simbirskitestone), Nordafrika (Algier), Asien (Himalaya, Salt Range). Zur pelagischen Kalkfacies (Facies alpin) zählen verschiedenalterige Kalke in Südfrankreich, der Biancone Venetiens, die neokomen Aptychenkalke, Roßfeldschichten, Kalke in Mexiko und Kalifornien.

Eine abyssale Facies mit echten Tiefseebildungen ist nicht nachgewiesen.

3. **Fauna und Flora.** Fauna. Unter den Protozoen nehmen Foraminiferen: Globigerina, Orbitolina, Orbitoides großen Anteil am Aufbau mancher Gesteine wie der Schreibkreide, der Couches rouges, der Orbitolinenschichten. Die Spongienfauna ist sehr reich an Kalk- und Kieselschwämmen; unter letzteren erreichen die Lithistiden mit Siphonia, Jerea, Verruculina und die Hexactinelliden mit Coscinoporiden, Ventriculites, Coeloptychium, Becksia ihre größte Entwickelung. Die Korallen besitzen wenig Bedeutung; sie finden sich nur in wärmeren Meeren Südeuropas, Kleinasiens, Mexikos, spärlich auch in Dänemark und Maastricht zur Okr., riffbildend. Neu erscheinen von den Hexakorallen die Madreporiden, von den Alcyonariern die Pennatuliden, Gorgoniden, Helioporiden; von den tabulaten Favositiden wird noch Ubaghsia genannt.

Die Echinodermen zeigen bei den Crinoiden wenig Eigentümliches bis auf die 2 stiellosen, freischwimmenden, an paläozoische erinnernden Gattungen Marsupites und Uintacrinus in der Okr. Mitteleuropas und Nordamerikas, die wohl als Rückschläge zu deuten sind. Dagegen beginnen die Seeigel sich stark zu entwickeln, weniger die sehr persistenten Regulären wie Cidaris, Codiopsis, Pseudodiadema, unter denen Tetracidaris als einziger mesozoischer Seeigel vier Interambulacraltafelreihen aufweist, Salenia neu erscheint, als die Irregulären mit den Familien der Holectypiden (Discoidea, Echinoconus), der Cassiduliden (Pyrina, Pygaulus), Echinolampinen (Pygurus), Holasteriden (Collyrites, Ananchytes, Stenonia, Holaster), Spatangiden (Toxaster, Micraster, Hemiaster).

Bryozoen sind reich vertreten in der Mkr. und Okr. (Essener Grünsand, Pläner, Maastricht) mit Cyclo- und Cheilostomen.

Brachiopoden sind nicht häufig. Terebrateln und Rhynchonellen bestehen weiter, Crania und Thecidium beleben sich wieder; neu sind Cistella, die langschnäbelige Lyra, Trigonosemus.

In der Klasse der Muscheln erscheinen neu die Familien der Crassateliden, Capriniden, Rudisten, Soleniden, Mactriden und Clavagelliden. Einzelne wichtige Gattungen sind: Austern (Gryphaea vesicularis, Exogyra Couloni und columba), besonders in der sogenannten africanosyrischen Facies; Pectiniden (Vola quinquecostata); Inoceramen (I. labiatus, Brongniarti, Cuvieri), die vom Aptien an sich stark entwickelnd bereits in der obersten Kreide erlöschen; Trigonien, sehr verbreitet und artenreich in der afrikanisch-indischen Ukr., Aucellen in der borealen. Hervorzuheben sind die fast nur in der Kreide auftretenden Chamiden, Capriniden und Rudisten, die einen großen Reichtum an charakteristischen Arten enthalten und überwiegend auf die mediterrane Facies beschränkt sind; häufig insgesamt als Pachyodonten bezeichnet geben sie Leitformen für viele Horizonte ab: so für das V. Matheronia eurystoma, Monopleura valanginiensis; für das B. Requienia ammonia, Toucasia cari-

nata (Urgonfacies); für das A. Toucasia santanderensis, Polyconites Verneuili, Sphaerulites Rousseli; für das C. Polyconites Sub-Verneuili, Caprina adversa, Agria Grossouvrei canaliculatus, Radiolites angeoides, Vaccinites giganteus. Die kegelförmigen, ganze Bänke erfüllenden Radioliten und Sphäruliten treten früher auf als die Hippuriten.

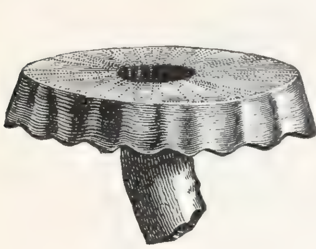


Fig. 1.



Fig. 2.

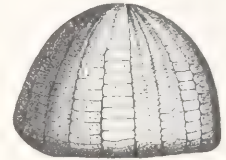


Fig. 3.



Fig. 6.

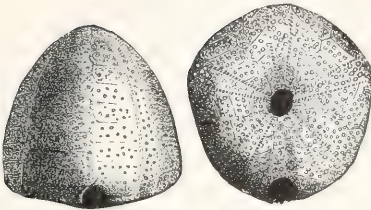


Fig. 4.

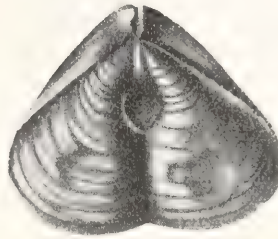


Fig. 5.



Fig. 7.

Fig. 1. Coeloptychium agaricoides Goldf. Senon.
Fig. 2. Marsupites ornatus Sow. Senon.
Fig. 3. Echinocorys (Ananchytes) ovata Leske. Stark verkleinert. Senon.
Fig. 4. Echinoconus (Galerites) albogalerus Kl. Turon.
Fig. 5. Pygope diphyoides Pict. $^1/_3$. untere Valendisstufe.
Fig. 6. Trigonosemus pulchellum Nilss.
Fig. 7. Crania ignabergensis Retz. Danien.

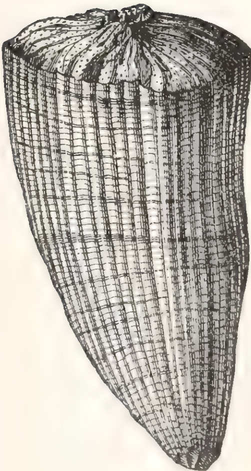


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

Fig. 8. Hippurites cornu vaccinum Goldf. Obere Kreide.
Fig. 9. Phylloceras infundibulum d'Orb. Verkleinert. Barrême.
Fig. 10. Crioceras Emerici Lev. Verkleinert. Barrême.

Sauvagesia Nicaisei; für das T. Plagioptychus Aguilloni, Sauvagesia cornu-pastoris, Biradiolites lumbricalis; für das S. Biradiolites

Eine große Reihe von Gastropodenfamilien beginnen in der Kreide, meist zu den Ctenobranchiern gehörend wie Cyclo-

stomiden, Cassididen, Doliiden, Purpuriden, Muriciden, Pleurotomiden, Coniden; sie sind jedoch erst in der jüngeren Kreide von größerer Häufigkeit.

Für die Stratigraphie von hervorragender Bedeutung, wenn auch hierzu eingehender nach dem Vorgange von Schlüter, Kilian, Grossouvre später als im Jura verwendet, wurden die Ammoniten, die nach der herrschenden Ansicht am Ende der Kreide aussterben. Die wenig geklärte Systematik erschwert es, ihre Entwickelungslinien klarzustellen. Aus dem Jura stammen die langlebigen, im ganzen wenig veränderlichen und bis zum Ausgange der Kreide andauernden Phylloceratiden und Lytoceratiden, die meist nur in der mediterranen Facies lebten. Ihre Hauptblüte finden in der Kreide die Desmoceratiden, glatte Schalen mit Einschnürungen, die bereits im oberen Jura beginnenden, eng in Bündeln berippten Holcostephaniden und die meist reich verzierten Hoplitiden. Bemerkenswert sind die zahlreichen Formen mit freien, nicht einander aufliegenden Windungen, sogenannte Nebenformen (Crioceras, der schneckenförmige Turrilites, der stabförmige Baculites), die aus verschiedenen Gattungen herleitbar wohl nicht ohne weiteres, wie das häufig geschieht, als Dekadenzerscheinungen anzusehen sind. — In der Ukr. sterben von jurasischen Gattungen aus z. B. Aspidoceras und Oppelia (O. Nisus im A.). Die Holcostephaniden (Astieria, Craspedites, Simbirskites, Polyptychites) verschwinden nach kurzer Blüte; die Hoplitiden entwickeln sich zu einer großen Anzahl von Untergattungen (Berriasella, Neocomites, Parahoplites, Douvilléiceras). An Nebenformen finden sich Macroscaphites, Hamulina, Crioceras. Die Mkr. beherrschen die von Hoplitiden abstammenden Acanthoceraten mit kantigen, beknoteten Schalen (Acanthoceras, Stoliczkaia, Mamites); an Parahoplites schließen sich an: die Gaulthopliten und Schlönbachien; die Lytoceratiden entwickeln Tetragonites, Kossmatella,



Fig. 11. Holcostephanus (Astieria) Astierianus d'Orb. Hauterivien.

Gaudryceras. Nebenformen sind Turrilites, Scaphites. Unbekannt und durch rasche Einwanderung zu erklären ist die Herkunft der Gattung Placenticeras im Gault und Prionotropis im Turon, das gleiche gilt für die mediterran-äquatorialen Gattungen Vascoceras, Fagesia und andere des Turon. Hervorzuheben ist die Ausbildung der an Trias-Ceratiten erinnernden, „pseudoceratiten" Lobenlinie mit einfach gebauten Sätteln und Loben bei Engonoceras, Neolobites und anderen, die als Konvergenzerscheinung zu deuten ist, hervorgerufen durch völlige Entwickelungsumkehr. Eine gleiche Erscheinung zeigt sich in der Okr. bei Tissotia, Hemitissotia. Für diese Zeit sind als wichtig hervorzuheben die Gattungen Mortoniceras, Peroniceras, Barroisiceras, Bostrychoceras, Pachydiscus.



Fig. 12.

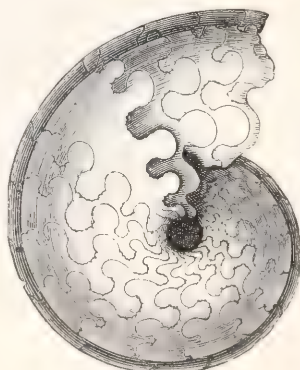


Fig. 13.



Fig. 14.

Fig. 12. Hoplites noricus Schloth. $^1/_2$. Hauterivien.
Fig. 13. Tissotia Ewaldi v. Buch. Emscher.
Fig. 14. Belemnites (Duvalia) Emerici d'Orb. etwa $^1/_2$. Valendisstufe.

Unter den Belemniten ist die abgeplattete Duvalia für die mediterrane, Cylindroteuthis für die nordische Ukr. zu erwähnen, beide bereits aus dem Jura stammend. In die Mkr. fällt das Auftreten von Actinocamax (quadratus des S.) und Belemnitella (mucronata des S.), beide nur unterschieden durch verschiedene Verkalkung des Phragmokons.

Reste von Arthropoden sind nicht häufig: die Crustaceen z. B. sind vertreten durch makrure (Calianassa, Enoploclytia) und brachyure (Dromiopsis) Decapoden, die Insekten durch die meisten der rezenten Familien; wenn die letzteren auch recht unzulängliches Material lieferten, so ist doch anzunehmen, daß sich die Insektenwelt in der Kreidezeit mit dem Auftreten der angiospermen Pflanzen zu der großen Höhe aufschwang, die sie heute auszeichnet.

Fische. Die Elasmobranchier werden vertreten durch zahlreiche Selachier wie Notidanus, Acanthias, Scyllium, Lamna, Oxyrhina, Carcharodon, Hybodus, Squatina, Ptychodus, deren Zähne häufig isoliert gefunden werden; die Dipnoer durch Ceratodus. Unter den Teleostomen stehen die Ganoiden (Gyrodus, Coelodus, Lepidotus) gegenüber den Teleostiern zurück, die in der Kreide ihre bis heute andauernde Vorherrschaft unter den Fischen gewinnen. Eine Reihe ihrer zum Teil bereits wieder ausgestorbenen Familien lassen sich in die Kreide zurückverfolgen: so die Clupeiden (Heringe), Albuliden, Chirocentriden (mit dem allein lebenden Chirocentrotus), Elopiden, Dercetiden, Enchotontiden (†Raubfische), Ichthyotectiden (Portheus; große †Raubfische), Scopeliden (Sardinius), Beryciden, Perciden (Barsche).

Berühmte Fundplätze für fossile Fische liegen in Westfalen und im Libanon.

Wenig ist über die Amphibien bekannt; im Wealden von Bernissart kommt der Fischlurch Hyaelobatrachus vor.

Von größter Bedeutung sind dagegen die Reptilien. Einzelne Familien bringen ihre Riesenformen hervor, häufig als Anpassung aus dem früheren Steppen- an ein Sumpfleben, um dann schnell eine absteigende Entwickelung bis zum völligen Aussterben anzunehmen. — Zu den eidechsenähnlichen Rhynchocephalen gehört Champsosaurus aus der Okr. von Nordamerika. Im Gegensatz zu den seltenen Resten von Schlangen (Symoliophis im C.) zeigen die Eidechsen neben Landformen als höchst eigenartige Gruppe die aus solchen hervorgegangenen, dem Meerleben angepaßten Mosasauriden (Mosasaurus, Platecarpus) der Okr. Nordamerikas und Europas, langgestreckte, schwachbeschuppte Räuber mit schmalem Schädel und schaufelartigen Schwimmfüßen. Die durch gleiche Anpassung am meisten von den rezenten Reptilien abweichenden nackthäutigen, mit vertikaler Schwanzflosse ausgestatteten und in der Hochsee lebenden Ichthyosaurier (Ichthyosaurus, Ophthalmosaurus) erleben in der Ukr. eine neue Blütezeit und sind aus Europa, Indien, Australien, Neuseeland, Patagonien bekannt, um dann gleich den langhalsigen und kleinschädeligen, bis zur Okr. lebenden, den Strand bewohnenden und in vielen Arten weit verbreiteten Plesiosauriern (Cimoliasaurus, Elasmosaurus, Trinacromerum) auszusterben. — Von Schildkröten sind Süßwasser- und Meeresbewohner in vielen Arten, Landformen als deren früherer Ausgangspunkt (Platychelys, Compsemys, Baena) nachgewiesen; neben marinen Krokodilen finden sich Landformen besonders in wealdenartigen Bildungen (Goniopholis). — Die in der Okr. erlöschenden Dinosaurier bieten eine Fülle von eigenartigen Typen, von denen reiche Funde namentlich in Nordamerika Kunde geben. Zu den fleischfressenden Theropoden, mit bipeder, hüpfender, vom Schwanze unterstützter Bewegung zählen Labrosaurus, Coelosaurus, Ceratosaurus mit scharfkantigem Höcker auf dem Nasenbein als Angriffswaffe, Allosaurus (Ukr. von Nordamerika); Megalosaurier. Die pflanzenfressenden Riesenformen der Sauropoden mit meist wenig kürzerer Vorder- als Hinterextremität sind aus Europa, Nordamerika, Afrika, Madagaskar, Indien, Patagonien in zahlreichen Arten aus verschiedenen Stufen der Kreide bekannt. Hierher gehören der bis 18 m lange Brontosaurus mit winziger Gehirnhöhle und Atlantosaurus, der über 22 m lang werdende Diplodocus aus der Morrisonformation Nordamerikas, Morosaurus aus Nordamerika und dem Wealden Englands; Gigantosaurus aus der Ukr. (?) Deutsch-Ostafrikas, einer der größten Dinosaurier. Die pflanzenfressenden Orthopoden mit meist zahnlosen Praemaxillaria begreifen die hornschnäbeligen Iguanodonten der Ukr. und Mkr. Englands, Belgiens, Norddeutschlands, große in aufgerichteter Haltung auf den Hinterbeinen gehende, in der Ruhe, nicht aber in der Bewegung auf den Schwanz gestützte Tiere; ferner die Trochodonten mit verbreiteter schnabeliger Schnauze der Okr. Nordamerikas und auch Europas; die Stegosauriden mit kräftigem epidermalen Hautskelett z. B. bei Stegosaurus mit in der Rückenlinie in zwei parallelen Reihen angeordneten gewaltigen dreieckigen Platten, am Schwanzende mit vier Paar spitzen Knochenstacheln, bei Polacanthus aus dem Wealden Englands mit einem gürteltierartigen Panzer in der Lendengegend; ferner die Ceratopsiden mit dem mehrfach kräftig behörnten, im Nacken durch Nackenschutzplatten gegen

Raubdinosaurier geschützten Triceratops aus den Laramie-Schichten Nordamerikas.

Die Flugsaurier besitzen in dem kurzschwänzigen Pteranodon mit stark verlängertem Schädel und als Fischfänger völlig reduziertem Gebiß ihren größten Vertreter mit 7 m Spannweite der Schwingen in der Okr. von Kansas. Sie sterben in der Kreide aus.

Die Vögel, fast nur aus der oberen Kreide von Kansas bekannt, zeigen in Hesperornis einen Laufvogeltypus mit Rinnenzähnen in Ober- und Unterkiefer, verkümmerten Flügeln und fehlender Carina, in Ichthyornis dagegen den eines guten carinaten Fliegers mit kräftigen Flügeln und mit Zähnen in Gruben.

Reste von Säugetieren, meist nur Kieferteile und Zähne, sind seit 1882 recht selten gefunden worden. Sie gehören wohl ausschließlich den Beuteltieren an, zum Teil multituberkulären Allotherien aus der Familie der Plagiaulaciden wie Cimolomys und Meniscoessus aus der Laramieformation Nordamerikas, zum Teil trituberkulären Polyprotodontiern aus der Familie der Beutelratten wie Didelphops, Pediomys aus der Okr. Nordamerikas. Osborn rechnet Pediomys zu den Creodontiern, andere Formen wie Protolambda zu den Ampblypoden, also zu Placentaliern.

Flora. An Resten ihrer Flora ist die Kreideformation nicht reich; mächtigere Pflanzenanhäufungen gehören meist der Ukr. an, so die Wealden- und Potomacschichten, so in Portugal und Peru. In der Ukr. leben jurasische Typen fort. Farne und Cykadeen nehmen ab, Koniferen entwickeln sich kräftiger. Laubhölzer stellen sich zuerst ein am Beginn der Mkr. in Amerika und Europa, um von nun an das herrschende Pflanzenelement zu bilden. Manche ihrer Gattungen sind bereits erloschen (Credneria), andere sind mit jetzt lebenden nahe verwandt.

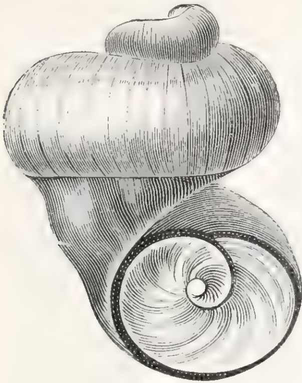
4. **Geographische Verbreitung.** 1. Europa. a) Untere Kreide. Die Verbreitung der Ukr. beschränkt sich in Deutschland auf den Norden des Harzes, auf Hilsmulde, Deister, Wesergebirge und Teutoburger Wald. Bemerkenswert ist die Wealdfacies des unteren V., dunkler Blättertone und (Deister-)Sandsteine mit Kohlenflözen aus Cykadeen und Coniferen, die gleichförmig über oberstem Jura oder diskordant über älteren Schichten bis zur Trias folgt. Hervorgegangen aus einer endjurasischen Hebung ihres über Nordfrankreich bis nach Südengland ausgedehnten Gebietes führt sie Pflanzen jurasischen Typs und Reste verschiedener Reptilien, so von Iguanodonten. Der darüber folgende marine Hilston, faciell durch Sandstein vertreten und mit dem Hilskonglemerat beginnend, läßt sich in Zonen vom mittleren V. bis zum A. gliedern.

Die Ukr. in Nord- und Mittelrußland (Petschora, Rjäsan) ist der Norddeutschlands und Nordenglands, dem Speeton clay in Yorkshire, verwandt durch das diesen 3 Gebieten gemeinsame Vorkommen „borealer“ Ammoniten wie Garnieria, Polyptychites, Simbirskites, das auf Meeresverbindungen zwischen ihnen vielleicht um das nördliche Skandinavien hinweist.

Im anglo-pariser Becken, gebildet aus Südengland, Nordfrankreich, dem Pariser Becken und Schweizer Jura, verschwinden diese Einflüsse eines borealen Meeres; dagegen zeigen sich solche der südeuropäischen „mediterranen“ Fauna in der jüngeren Ukr. bis nach Nordfrankreich und Südengland, indem sich freiere Verbindungen zwischen dem großen Kreidemeere Südeuropas und dem anglo-pariser Becken anbahnen. — In Südengland (Kent, Sussex) folgt auf das Süßwassergebilde des oberstjurasischen Purbeck der Wealden, in gleicher Fossilführung wie in Norddeutschland, mit Hastingssandstein und Wealdton. Erst mit dem B. beginnt die marine Transgression der Atherfield beds, die im A. anhält (Hythe beds mit Parahoplites Deshayesi). Im A. von Wiltshire findet sich Requienia Lonsdalei, ein Vertreter der mediterranen Fauna. Die marinen Ukr.-Schichten Südenglands werden zusammengefaßt als „Lower Greensand“ im Gegensatz zum jüngeren „Upper Greensand“. — In Nordfrankreich und Belgien beginnt die Ukr. meist mit wealdenartigen Bildungen; erst das A. ist marin. Bei Bernissart im Hennegau fanden sich in Auswachsungstrichtern des Karbon Skelette des Iguanodon in 2 Arten. — Im Schweizer Jura, dem durch zahlreiche Arbeiten klassischen Gebiete der Ukr., ist diese lückenlos in neritischer Facies vertreten; Ammoniten stehen gegen den Reichtum anderer Tiergruppen zurück, boreale fehlen. Die einzelnen Horizonte haben verschiedene Ausdehnung. Das V. des Neuenburger Jura, Mergel und rote Kalke mit Garnieria Gevrili, Neocomites Thurmanni ruht konkordant auf oberstem Jura. Das H. mit bläulichen Mergeln zeigt eine reiche Ammonitenfauna (Polyptychites, Acanthodiscus radiatus), die diese Stufe überall auszeichnet. Das B. ist in zoogener „Urgon“-facies mit Requienia ammonia, aber ohne Ammoniten ausgebildet, während es sonst in- und außerhalb Europas durch Ammoniten mit aufgerollter Schale (Macroscaphites Ivani) gekennzeichnet ist. Das A., in seinen übrigen Vorkommnissen durch Parahopliten und Douvilléiceraten kenntlich, ist im Val de Travers nur geringmächtig. — Im Pariser Becken (Haute-Marne, Yonne, Aube) ist die Ausbildung ähnlich. Nach älteren Forschungen kommt H. (Spatangenkalk mit Neocomites neocomensis) in Burgund, der Champagne, im Loiregebiet vor, aber nicht im Norden. Das B. zeigt teils marine, teils Süßwasserbildungen (Haute-Marne). Plicatulatone des A. führen Plicatula placunea und zahlreich Exogyra aquila, in den oberen Horizonten auch Ammoniten wie Oppelia Nisus und Parahoplites Deshayesi.

Während der Kreidezeit bezeichnet die Lage des Mittelmeeres mit den angrenzenden Ländern Südeuropas und Nordafrikas ein großes Meeresbecken, das gegenüber den besprochenen Gebieten bei gewissen Ausnahmen durch Inselgebiete tiefes Meer darstellt mit einer besonderen „mediterranen“ oder alpinen Facies und Fauna. Dazu gehören folgende Gebiete: Südfrankreich. Im Rhônebecken ist die Ukr. in pelagischer Facies mit mächtigen Mergeln und Kalken sehr ammonitenreich und klassisch entwickelt in einem von den Cevennen

nach den Alpen ziehenden Streifen (Dép. Ardèche und Drôme; Haugs „fosse vocontienne"). Nach Kilian sind hier vertreten 1. V. mit den 3 Zonen der Thurmannia Boissieri, der Kilianella Roubaudiana und des Saynoceras verrucosum; 2. H. mit den Zonen des Acanthodiscus radiatus und Crioceras Duvali; 3. B. mit der Zone des Desmoceras Sayni, Parahoplites angulicostatus, Pulchellia pulchella, Macroscaphites Ivani; 4. A. mit den Zonen des Parahoplites Deshayesi und der Oppelia Nisus. Einzelne dieser und andere Ammoniten erlauben eine genaue Vergleichung mit der Schichtenfolge der borealen Provinz. Aehnliche Entwickelung liegt vor in den Basses- und Hautes-Alpes und Alpes Maritimes. Dieser pelagische Faciesbereich wird umgeben von einem neritischen Faciesgürtel mit Echiniden, Brachiopoden, Muscheln, nicht überall seltenen Ammoniten, der in den Kalkalpen von Savoyen, im Massif von Grande-Chartreuse und Vercors, im Languedoc und in der Basse-Provence nachgewiesen ist. Die Grenzen beider Facies wechseln nicht unbeträchtlich in den einzelnen Stufen. In der neritischen Facies des Rhônebeckens finden sich häufig norddeutsche Formen.



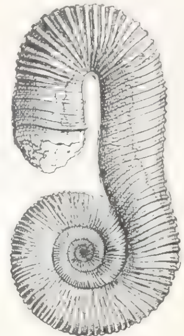


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 15. Requienia ammonia Goldf. $^1/_4$. Urgonfacies.
Fig. 16. Hoplites (Thurmannia) Boissieri Pict. $^1/_5$. Untere Valendisstufe (Berriasien).
Fig. 17. Macroscaphites Ivani d'Orb. Verkleinert. Barrême.

In der Faltungszone der Alpen zieht die Ukr. durch die Schweizer Alpen (Mattstock, Säntis) über den Rhein in die Ostalpen (Bregenzer Wald, Kufstein, Hallein). Die Aptychenkalke mit Aptychus Didayi (Roßfeldschichten), die Spatangenkalke mit Toxaster complanatus des H, die Caprotinen- und Schrattenkalke (= zoogene Urgonfacies des B. und A.) gehören hierher, ferner in den Südalpen der helle Kalk des Biancone Venetiens, die Majolika der Lombardei. Die Erkennung der Einheit bestimmter Faciesfolgen wird durch die Tektonik der Alpen sehr erschwert. Das gleiche gilt für die Karpaten, deren Teschener Schichten zum Teil mit Neocomites neocomensis dem V, deren Grodischten Sch. mit Crioceras Duvali dem H, deren Wernsdorfer Sch. dem B. entsprechen. Die Fauna dieser mächtigen, meist pelagischen Sedimente gleicht der Südfrankreichs. — Rumänien, Serbien, Balkan und Bulgarien zeigen meist neritische Ukr. mit Nerineen-, Orbitolinen-, Requienien-Schichten.

Portugals Ukr. ist neritisch auf Grund ihres Absatzes am Westrande der Iberischen Festlandsmasse, die als Insel aus dem Mittelmeer aufragte. Berühmt ist die pflanzenführende

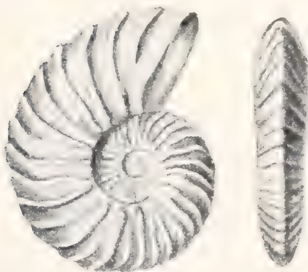


Fig. 18. Hoplites (Parahoplites) Deshayesi Leym. ½. Aptien.

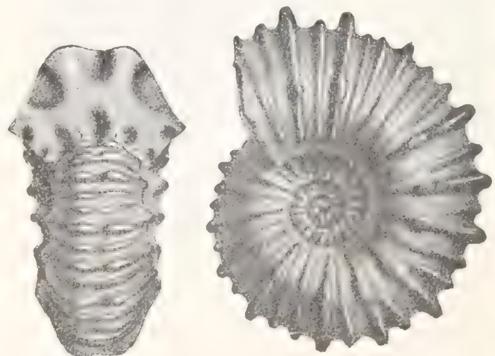


Fig. 19. Acanthoceras (Douvilléiceras) Martini d'Orb. Aptien.

Schicht von Cereal. In Spanien ist im Süden (Alicante) die pelagische, mergelig-kalkige Facies des tieferen Mittelmeeres mit den bezeichneten Ammoniten aller Stufen nachgewiesen, dazu Uebergangsglieder mit Orbitolinen, Rudisten zur vorherrschend neritischen des nordöstlichen Spaniens (Aragon, Catalonien), abgesetzt am Ostrand der Meseta, häufig diskordant über älteren Schichten. In Nordaragon finden sich mächtige wealdenartige Bildungen. Am ganzen Nordrande der Pyrenäen beginnt die Ukr. mit sehr fossilreichem Aptien (Basses-Pyrénées, Ariège). — In Mittelitalien treten Biancone-ähnliche Sedimente auf, im Süden und auf Sizilien dagegen häufig Rudistenkalke. — An der Ostküste des Adriatischen Meeres fehlt Ukr. fast vollständig von Bosnien bis Nordgriechenland; von Comen in Istrien und Lessina in Dalmatien sind reiche Fischfaunen bekannt. — In der Krim umfaßt die Ukr. sämtliche Stufen mit mediterraner Fauna, der sich aber im B. boreale Simbirskiten beimischen.

b) Mittlere Kreide. Der Beginn der Mkr. oder einzelner ihrer Stufen fällt zusammen mit auch außerhalb Europas nachweisbaren Transgressionen. Das boreale Meer der Ukr. ist verschwunden. Von England bis Südrußland dehnt sich ein großes Meer, dessen Südgrenze durch die paläozoischen Gebirgskerne Mitteleuropas gegeben ist.

Die Mkr. Nordwestdeutschlands: im Norden des Harzes, in Braunschweig, Hannover, Westfalen, besteht aus tonigen oder sandigen G. mit Hoplites Nolani, Parahoplites Milletianus, H. tardefurcatus und Flammenmergeln mit Desmoceras Mayori; darüber aus C. (unterem Pläner, Essener Grünsand, Tourtia) mit Pecten asper, Schlönbachia varians, Acanthoceras rhotomagense, darüber T. mit den Horizonten des Labiatus-, Brongniarti-, Scaphiten- und Cuvieripläner. — Aehnlich ist die Gliederung in Sachsen, Böhmen, Schlesien, Bayern (kalkige Pläner-, sandige Quaderfacies). Das C. ist transgressiv, Emscher nur vereinzelt vertreten.

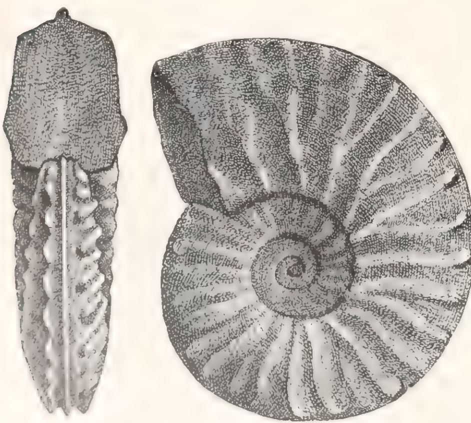


Fig. 20. Schlönbachia varians Sow. Cenoman.

In Mittelrußland ist G. in geringer, C. in weiter Ausdehnung bekannt; nur ersteres fehlt im Süden. Die Fauna ist der deutschen ähnlich.

In England folgt über dem unteren Grünsand der tonige G., darüber der obere Grünsand des C. mit Schlönbachia varians, nach oben kalkig werdend (Lower chalk), und das kreidige T. (middle chalk). — In Belgien und Nordfrankreich läßt sich eine den genannten Gebieten gleichartige Gliederung durchführen;

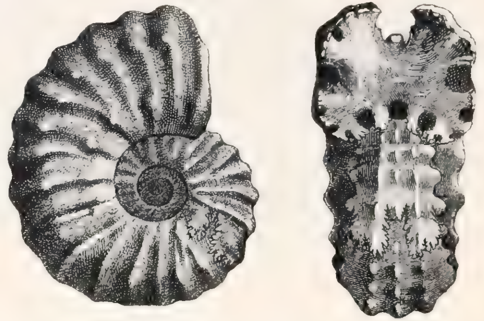


Fig. 21. Acanthoceras rhotomagense Defr. Verkleinert. Cenoman.



Fig. 22. Scaphites Geinitzi d'Orb. Turon.

meist finden sich die leitenden Fossilien der Stufen, auf den engen Zusammenhang des Meeres im anglopariser Becken mit Nord- und Mitteldeutschland hinweisend. Die Facies der weit ausgedehnten Sedimente der Mkr. ist durchaus neritisch, petrographisch jedoch rasch wechselnd. — Der Jura, die östliche Begrenzung des anglopariser Beckens, zeigt in neritischer Facies einerseits im Süden eine normale Folge der Mkr. über Ukr., wenn auch das T. selten nachgewiesen wurde; andererseits im Norden und Süden ein Uebergreifen sowohl des G. wie des C. über ältere Etagen bis zum Portland. Klassisch ist die Ausbildung des G. der Porte-du-Rhône und von Ste. Croix.

In Südfrankreich finden sich im Rhônebecken der Ukr. ähnliche Verhältnisse. tieferes Meer im Zentrum wird umgeben von neritischen Faciesbezirken. Der G. folgt teils normal über dem A., teils fehlt er; das C. ist transgressiv, oft mit Ligniten beginnend, oder ruht konkordant über Albien. In den französischen Alpen sind vereinzelt pelagische Absätze bekannt (Seealpen); der G. führt dann mediterrane Fauna mit Phylloceras alpinum, Tetragonites Timotheanus, Puzosia Velledae.

Meist überwiegen neritische Sedimente (Vercors, Chartreuse). Er ist viel konstanter als das meist fehlende C, während T. nirgends vorkommt. — In den Schweizer Alpen folgt in der autochthonen Zone und der der helvetischen Decken über dem G., der entweder glaukonitisch-sandig am Churfirsten, Säntis oder pelagisch als Wangschichten ausgebildet ist, der helle Seewenkalk des C. mit Schönbachia varians und des T. In den „Voralpen“ vertreten rötlichgraue Kalke, sogenannte Couches-rouges, Mkr. und Okr. In den Ostalpen ist die Mkr. vollständig bekannt im Bregenzer Wald; am Nordrande der bayrischen Alpen das C. mit Orbitolina concava transgressiv über Jura und Trias. In den Südalpen entspricht der jüngste Biancone Venetiens dem Albien mit Puzosia planulata, der allmählich in die Mkr. und Okr. umfassenden hellen Kalke der Scaglia übergeht. In den Karpaten gehört zur Mkr. der Godulasandstein; das häufig transgressive C. ist auf beiden Abhängen des Gebirges weit verbreitet. T. fehlt. Mkr. ist weiter nachgewiesen im Bakonywald, in Transsylvanien, Bulgarien, Dobrudscha, Serbien.

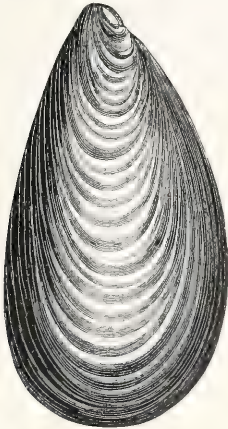


Fig. 23. Inoceramus labiatus Schloth. Verkleinert. Turon.

In Portugal ist transgressive, neritische Mkr. nördlich und südlich des Tajo weit verbreitet (Allmargemschichten zum Teil; Rudistenfacies des Belliasien). Austernreiche Ablagerungen mit Ostrea Boussingaulti, falko, flabellata (sogenannte afrikano-syrische Facies), neben der eine ammonitenreiche pelagische nur vereinzelt ist, bilden in Ostspanien (Catalonien) die Mkr., während in Altkastilien über der terrestren Ukr. mariner G. und C., auch das T. ziemlich mächtig folgt. In Südspanien zeigt sich der G. pelagisch, die höheren Stufen sind fast unbekannt. Der G. der Pyrenäen enthält Puzosia Mayori, Phylloceras Velledae, das C. Orbitolinen- und Rudistenkalke, das T. Hippuritenkalke. — Rudisten- und Hippuritenkalke mit reicher Fauna, vereinzelt auch die afrikano-syrische Facies, vertreten in Italien (Abruzzen, Sizilien) C. und T., das letztere oft transgredierend über älteren Schichten. Rudistenkalke finden sich auch in Griechenland.

c) Oberkreide. Sie beginnt in Nordwestdeutschland mit dem Emschermergel, wie in anderen Vorkommen gekennzeichnet durch Mortoniceras Emscheris, Peroniceras tricarinatum, Gauthiericeras Margae, die Gattungen Tissotia, Placenticeras. Die Einteilung des Senon in Quadratenkreide mit Actinocamax quadratus



Fig. 24. Inoceramus Bronginarti Sow. Turon.

und Mucronatenkreide mit Belemnitella mucronata wurde aufgegeben, wie eine weitergehende auf Belemniten begründete. In Westfalen, Hannover lassen sich folgende Stufen ausscheiden: mit 1. Inoceramus cardissoides und Placenticeras syrtale, 2. Uintacrinus westfalicus, 3. Marsupites ornatus (Santonien); 4. Scaphites binodosus, 5. Act. quadratus, Becksia Soekelandi, 6. Hoplites coesfeldensis (Campanien), 7. Bostrychoceras polyplocum, Baculites anceps, 8. Scaphites constrictus (Maastrichtien). — Im Bereich der Ostsee, ferner im Untergrund von West- und Ostpreußen ist Okr. weit verbreitet, vielfach als Schreibkreide mit Feuersteinknollen, den Konzentrationen organischer Kieselsäure. Zum Emscher gehören transgredierende Mergelkalke und Grünsande in Schonen und Bornholm, zum S. die Schreibkreide von Rügen, Pommern mit Sc. constrictus. Wichtig ist die dänische Stufe mit Nautilus danicus (Saltholms-, Faxekalk). — Sehr ausgedehnt sind Gebilde der Okr. in Rußland. — Im Hennegau und Limburg sind Camp. und M. neritisch; die Tuffkreide von Ciply enthält Sc. constrictus und Bac. anceps., die weiche gelbliche, sehr fossilreiche von Maastricht die gleichen Arten, Rudisten und Mosasaurier.

Die Okr. ist im anglo-pariser Becken meist als weiße Kreide ausgebildet. In Großbritannien findet sie sich nicht nur in England, sondern auch in Schott- und Irland. Im Pariser Becken und in den angrenzenden Landschaften gibt sich Emscher kund durch Peroniceras subtricarinatum, Mort. Emscheris, Tissotia Ewaldi, das S. durch Marsupites ornatus und Plac. syrtale, das C. durch Act. quadratus; das M. der Kreide von Meudon zeigt eine eigenartige Rudistenfacies. Danien kommt nur vereinzelt vor: Pisolithkalk

von Meudon. — Im Jura dürfte Okr. in großem Maßstabe erodiert sein.

In Südostfrankreich begann im S. eine Verminderung der Meerestiefe: Ostreensandsteine und Hippuritenkalke stellen sich ein. In einem Teil der französischen Westalpen (Savoyen) ist die Transgression des M. über ältere Kreide hervorzuheben. — In der Schweiz zählen zur Okr. die foraminiferenreichen Seewenschichten; in den Ostalpen Vorkommen an ihrem Nordrande meist der Zone der Belemnitella mucronata wie die Nierentaler Schichten, ferner Flysch und Wiener Sandstein, in ihrem Innern die zerstreuten der bereits im T. beginnenden, faciell stark wechselnden, hippuritenreichen Gosaubildungen. — Die Südalpen zeigen die Scaglia wie in der Mkr. mit Gauth. Margae und Seeigeln, im Westen die gosauähnlichen Sironeschichten. In Friaul finden sich Rudistenkalke. In Istrien und Dalmatien schließen über wenig gegliederten, verschieden alten Rudistenkalken die Cosinaschichten, eine Süßwasserbildung, die Okr. ab. — Einzelne Horizonte der Okr. sind in den Karpaten und in Transsylvanien vertreten, vor allem das häufig transgressive M. Ueber Bulgarien und die Dobrudscha verbindet sich die Okr. mit der der Krim.

Brackische Fa ies zeigt die Okr. Portugals. Ihre oberen Horizonte führen, zum Teil schon neritisch werdend, in Südspanien Seeigel der italienischen Scaglia wie Stenonia tuberculata und Ovulaster Zignoanus. In Ostspanien herrschen ostreen- und seeigelreiche neritische Sedimente; im Danien findet sich die brackische Garumnienfacies mit Lychnus Prodoanus. In den spanischen Pyrenäen ist Okr. weit verbreitet mit Echiniden (Micraster) und Rudisten (Hippurites giganteus, Vidali); ebenso ist in den französischen eine lückenlose Folge über der Mkr. vorhanden, im Westen pelagisch, im Osten neritisch. Italien zeigt zum Teil scagliaähnliche Bildungen (Sabiner Berge) mit Sten. tuberculata, in den Abruzzen und im Süden Hippuritenkalke. Sie werden auch aus Griechenland genannt.

2. Afrika. Die Kreide hat ihre Hauptverbreitung in den Mittelmeerländern und der Wüstentafel. Streifenförmig säumt sie Ost-, Süd- und Westküste. Im äquatorialen Gebiet der letzteren jedoch dringt sie im Nigerbecken und Sudan weit nach Norden ein. Lückenlose Schichtenfolge besteht nur in Nordafrika. Die Oberflächenausdehnung der Okr. und Mkr. ist bedeutend größer als die der Ukr.

Südafrika. Die Uitenhage-Formation liegt diskordant über Ecca- bis Malmesbury-Schichten und stellt die älteste marine mesozoische Bildung Südafrikas dar, die mit Konglomeraten, Sandsteinen und Schiefern in beckenförmigen Erosionsresten über das Kapgebirge verstreut ist. Ihre Glieder: Sunday river-Schichten, Wood bed, Enon-Schichten begreifen terrestre und marine Bildungen des V. bis H. Die Fauna enthält Trigonien, die gleich oder ähnlich in Deutsch-Ostafrika und Indien wiederkehren, und eigene Holcostephaniden. Im Pondo- und Zululand, in Natal werden cenomane bis senone Kreide als Umtamvunagruppe bezeichnet; in ihrer Fauna zeigen sich indische Anklänge. Madagaskar. Die Kreide beschränkt sich vorzüglich auf den Westen; an der Ostküste ist nur Okr. vorhanden. Die Ukr. ist, obwohl alle Stufen vorkommen dürften, weniger bekannt als die Mkr. und Okr., die in Fauna und Facies stark an Südindien anklingt. Festgestellt sind C. mit Acanthoceras Mantelli, T. nur unsicher mit Landdinosauriern, S. mit einzelnen Horizonten.

Ostküste. Von der Delagoabai werden Oppelia Nisus, Douvilléiceraten des Aptien in mediterraner Entwickelung beschrieben. Von Deutsch-Ostafrika kommt das südliche Küstenland in Betracht. Hier ist eine lückenlose Folge von marinen, zum Teil wealdenartigen Schichten vom oberen Jura (Malm) bis zum Aptien festgestellt. deren Fauna Beziehungen zu den indischen und südafrikanischen gleicher Zeit aufweist. Am Berge Tendaguru liegen die von Sattler entdeckten reichen Saurierfundstellen. Ueber dem unteren Saurierhorizont folgen Nerineenschichten, der mittlere Saurierhorizont, Trigonia Smeeischichten, der oberste Saurierhorizont, Trigonia-Schwarzischichten, rötliche Sandsteine und Mergel (Makondeschichten). Die zuletzt genannten sind auch in einer typischen Urgon-Facies mit Toucasia carinata entwickelt. G. ist angedeutet durch pyritisierte mediterrane Ammoniten wie Puzosia Mayori. In Port. Mozambique ist eine reiche Ammonitenfauna mit Lytoceras Sacya, Turrilites Bergeri cenoman. — In den Galla- und Somaliländern, auf Sokotra nimmt neritische Kreide nicht unbedeutende Flächen ein.

Nordafrikas Kreide zeichnet sich durch Fossilreichtum, eigenartige Formen, wichtige Beziehungen zu europäischen und asiatischen Faunen aus. In Aegypten gehört ein Teil des nubischen Sandsteins der Ukr. an. In Nordägypten tritt Meeresbedeckung ein im C, in Südäygypten erst im S. Wichtig sind dessen weit verbreitete jüngere Horizonte: das obere M. umfaßt die sandigen Overwegi-Schichten mit Exogyra Overwegi, das D. Blättertone und weiße Kalke mit Nautilus danicus. Nahe verwandt ist die jüngste Kreide Südindiens, von Tunis und Algier. Letztere bilden ein zusammengehörendes, recht gut erforschtes Gebiet. Mehrfach wird von langsamem Uebergange der Kreide aus Tithon berichtet. In pelagischer Facies enthält das V. Thurmannia Boissieri und Astieria Astieri; über dem schwer zu trennenden H. folgt das ammonitenreiche B., unten mit Pulchellien und Holcodiscen, oben mit Macroscaphiten; darüber das A. mit Oppellia Nisus und Parahopliten (P. gargasensis als Vertreter des Clansayeshorizontes). In neritischer Facies finden sich im H. sandige Kalke und Sandsteine mit Ostreen (O. Couloni) und Echiniden, im B. Rudisten wie Toucasia, Monopleura, Requienia; im A. Orbitolinen, Echiniden (Toxaster Collegnoi), Radioliten. G. ist in beiden Facies vertreten, ebenso das mächtige, sehr fossilreiche C, das sich, lagunär werdend, bis zur Sahara verfolgen läßt. Im T, einer Zeit geringerer Meerestiefe, erscheinen in Tunis „kryptogene“ Ammoniten wie Fagesia, Vascoceras. Das untere S. transgrediert häufig; die pelagische Facies rückt nach Süden vor. Im Emscher treten Ammoniten mit ceratoider Sutur auf (Tissotia). Danien ist ohne Ammoniten entwickelt. — Eine ähnliche Folge gilt für Marokko. — Wüstentafel: Ukr. fehlt im S. von Marokko, Algier, Tunis und Tripolis; vereinzelt ist G. bekannt; die übrigen Stufen gewinnen große

Ausdehnung, sind aber im Gegensatz zu den Atlasländern überall ungefaltet.

Westafrika. Von weit zerstreuten Orten des Sudans wird Kreide, zum Teil als Tegama-Schichten erwähnt; ferner vom Senegal; aus Nigeria turone Vascocerasarten. In Kamerun sind die Mamfe-Sch. vielleicht G., die Kreide des Mungoflusses mit Neoptychites, Tissotia, Pseudotissotia entspricht T. und Emscher; die Fauna zeigt wichtige Beziehungen zu Nordafrika. Vom Rio Muni bis Angola sind, auf die Küste beschränkt, zu nennen vor allem: G. mit Acanthoceras mamillare, das Vraconnien der Elobiinseln mit Mortoniceraten; auch die übrigen Stufen sind wohl vertreten.

3. Asien. Im Kaukasus, in Transkaspien, Kleinasien (Heraklea), Persien (Luristan), Belutschistan, im Himalaya, der arabischen Halbinsel ist Kreide verbreitet. — Im Kaukasus sind alle Stufen entwickelt, wenn auch in verschiedener Facies auf dem Nord- und Südabhange; das B. zeigt Urgonfacies, das A. ist sehr fossilreich an mediterranen Ammoniten, ebenso G. als Glaukonitsandstein, C. mit Schlönb. varians, das S. als weiße Kreide. — Die Fauna des Maastrichtien von Südpersien, wo auch ältere Stufen vertreten sind, und von Belutschistan stimmt vielfach mit Europa und Nordafrika überein; die Absätze der Panthanstufe leiten allmählich ins Tertiär über. — Im Himalaya entspricht ein oberer Teil der mächtigen Spitischiefer dem Berriasien; der Giumalsandstein ist unsicheren Alters; die Chikkimkalke enthalten Acanthoceras Mantelli und Mortoniceras inflatum, die jüngeren Chikkimtone und der Flysch von Kumaun sind fossilleer; das M. von Kampodjung gleicht dem Belutschistans. — Gegenüber diesen gefalteten Gebieten liegt die Kreide als östliche Fortsetzung der afrikanischen Wüstentafel ungefaltet in Arabien und Syrien. Afrikasandsteine unsicheren Alters tragen marine Mkr. und Okr., deren Fauna wenigstens in ersterer noch afrikanische Anklänge aufweist. In Syrien folgt über Orbitolinenkalk des G. das C. mit Acanthoceras rhotomagense und der berühmten Fischfauna von Hakel im Libanon (mit Pyknodonten, Oligopleuriden); das T. mit Hippuritenkalken, das S. mit schreibkreideähnlichen Bildungen und der Fischfauna von Sabelalma (mit Berciden und Squaliden). — Gleich der vorbesprochenen ist die der himalayischen Faltungsregion vorgelagerte Kreide Indiens ungefaltet; ihre Vorkommen verteilen sich auf die Salt Range, Kutch (Narbadatal), und die Ostküste. In Kutch enthält die Umia-Gruppe der Ukr. eine reiche, zum Teil mit süd- und ostafrikanischen übereinstimmende Fauna von Trigonien; Parahoplites Deshayesi in den Ukra Hills deutet auf Aptien. Wichtig sind die jüngeren Komplexe der Ostküste mit reicher Ammonitenfauna. Bei Trichinopoly liegt die Utatur-Gruppe auf verschieden alten Schichten und entspricht zum Teil dem C. mit Ac. Mantelli, zum Teil mit Neoptychites Tellingae, Fagesia superstes dem T., dessen obere Abteilung mit Emscher und Santonien (Marsupiten) als Trichinopoly-Gruppe bezeichnet wird. Die transgressive Ariyalur-Gruppe lieferte eine europaähnliche M.-Fauna (Crania ignabergensis). Bei Pondicherry beginnt die Kreide mit transgredierendem M. (Valudayur-Gruppe, Trigonoarca-Gruppe, Nerineen-Schichten).

Auf Japan ist Ukr. vertreten durch Wealdenbildungen der Ryosekigruppe mit Pflanzen, jedoch ohne Laubhölzer; auf Hokkaido beginnt die marine Entwickelung, ähnlich wie auf Sacchalin, mit C. mit Orbitolina concava, und endigt mit tonigem S., in dem 3 Horizonte durch Acanthoceras, Scaphites, Parapachydiskus bezeichnet werden; die Fauna gleicht der südindischen des S. Das gleiche gilt vom S. auf Borneo. — In Nordasien beginnt die Kreide mit V. und zeigt borealen Charakter durch Funde von Polyptychites, Aucellen, Craspedites, Cylindroteuthis; eine Meeresverbindung bestand mit Nordrußland (Petschorabecken, Nowaja Semlja, Ob-Jenessei-Amurbecken).

4. Australien. Im malayischen Archipel ist Kreide verschiedenen Alters von mehreren Inseln, so von Sumatra, Java, Buru bekannt, was ihre erhebliche Verbreitung ankündigt. In Australien bedeckt sie weite Strecken mit den Rolling Down beds (Queensland), deren Alter, wohl Ukr. und Mkr., und Fauna mit Inoceramen, Aucellen, Crioceraten, Dinosauriern, noch wenig erforscht ist; der Desert Sandstone liegt diskordant über ihnen. Auf Neuseeland und Neukaledonien wurden Pflanzenschichten des C. gefunden, während die transgressive Okr. wie in Neuguinea marin ist.

5. Nordamerika. Die Kreide der Ostküste der Vereinigten Staaten in Neujersey, Delaware, Maryland, Virginia gliedert sich in 1. Potomacformation der Ukr.; sie ist fluviatiler Natur und ruht auf triasischem oder kristallinem Untergrunde. Neben Reptilresten enthält sie eine reiche Flora aus Cykadeen, Coniferen und den, wie bisher angenommen, ältesten, sonst nur in jüngeren Schichten vorkommenden Laubhölzern; ihre untere Abteilung birgt diese jedoch wie der Wealden noch nicht, sondern erst die jüngere dem G. entsprechende. 2. Raritan, terrestrisch und von der Potomacformation durch Diskordanz getrennt = G; 3. Cliffwood beds = C; 4. Matawan und Monmouth = S, letzteres mit Belemnitella mucronata; 5. Rancocas und Manasquan = D. Die jüngeren Stufen bestehen aus glaukonitischen marinen Tonen und Sanden und enthalten eine der nordeuropäischen ähnliche, aber häufig unter anderen Namen beschriebene Fauna. — Eine terrestre Facies der Ukr. mit Landpflanzen findet sich im Mississippibecken als Tuscaloosaformation und in Montana als Kootanie-Schichten.

In Texas und den Nachbarstaaten wie Südkansas, Neumexiko, Arizona werden folgende Stufen (a) unterschieden, denen die entsprechenden des Innern der Vereinigten Staaten (b) hier beigefügt sind:

a)	b)	
Trinity-Gr.		= Ukr.
Frederiksburg-Gr.		= G.
Washita-Gr.	Dakota-Gr.	= C.
Eagle-Ford-Gr.	Colorado-Gr. (Benton)	= T.
Kr. von Austin	Colorado-Gr. (Niobrara)	= S.
	Montana-Gr.	= M.
	Laramie-Gr.	= D.

Die Trinity-Gr. entspricht einer allmählichen Transgression über paläozoischen Untergrund; der Horizont von Glenrose führt unten in reicher Flora noch keine Dikotyledonen, oben Rudisten,

Orbitolinen und andere Fossilien mediterraner Entwickelung, die mit solchen aus dem A. Spaniens und Portugals übereinstimmen. In der Frederiksburg-Gr. sind Rudisten wie Requienia Monopleura, Caprina in zoogenen Kalken reich vertreten, in der Washita-Gr. die cenomanen Ammoniten Ac. rhotomagense und Mantelli, in der Eagle-Gr. Prionotropis Woolgari. Die Kreide von Austin gleicht der weißen Europas mit Inoceramen, Barroisiceras Haberfellneri, Mortoniceras texanum und reicht nur bis zum Campanien. — Im Innern der Vereinigten Staaten (Kansas, Nebraska, Dakota, Felsengebirge) erfolgt in der Mkr. eine große Transgression, mit der europäische Typen einwandern. Zum Teil gefaltet, liegen ihre zunächst terrestren, dann marinen Sedimente auf Ukr., Jura und älteren Schichten. Die pflanzenreiche Dakota-Gr. wird abgelöst von der marinen Colorado-Gr., in deren Benton-Sch. Austern, Inoceramen (labiatus) und europäischen ähnliche Ammoniten häufig sind, während die Niobrara-Sch. eine wichtige Fauna enthalten mit Uintacrinus socialis (= westfalicus Europas), mit Fischen, Pythonomorphen, Sauropterygiern, zahnlosen Pterosauriern wie Pteranodon, Vögeln mit Zähnen wie Hesperornis, Ichthyornis. Nach geringer Meeresschwankung folgt die marine Montana-Gr. (Fort Pierre Sch. mit Mosasaurus und Fox Hill Sch.), über dieser die mächtige Laramieformation, eine Brack- und Süßwasserbildung mit Braunkohlenlagern, sich am Ostabhang des Felsengebirges von Canada bis Mexiko erstreckend. Auf ihr liegt Tertiär in gleicher Ausbildung; doch sind die Triceratops beds mit großen Dinosauriern und Resten kleiner Säuger noch zur Kreide zu stellen.

Zu erwähnen sind die Como beds (= Morrisonformation), eine Binnenseeablagerung in Dakota, Colorado aus der Grenze von Jura zu Kreide mit den wohl erhaltenen Resten der großen Dinosaurier Diplodocus, Bronto-, Cerato-, Stegosaurus.

In Canada finden sich im Felsengebirge, in Manitoba, Saskatchewan bis zur Makenziemündung als Fortsetzung aus den Vereinigten Staaten Vertreter der Dakota- und Colorado-G., über ihnen mit der Laramieformation verwandte Bildungen der Belly River-Gr.

An der Westküste Nordamerikas kommt Kreide vor in Alaska, Britisch-Kolumbien und Kalifornien, gekennzeichnet durch boreale Typen wie Aucella, Polyptychites, Cylindroteuthis. Die Aucellen-Sch. von Alaska und Kolumbien sind wenig bekannt, besser die Ukr. der Charlotteinseln; Fortsetzung dieses Vorkommens sind die Knoxville-Sch. des kalifornischen Küstengebirges mit großem Aucellenreichtum. Ueber ihnen liegen die mittelkretazischen Horsetown-Sch. mit einer mehr mediterranen Fauna bei indischen Anklängen (Gaudryceras Sacya), und die oberkretazischen mächtigen Chico-Schichten.

6. Mittel- und Südamerika. In Nordmexiko gleicht die Ukr. der Trinity-Gr. von Texas, während im Süden (Puebla) sich eine mediterrane pelagische Fauna mit Holcostephanus, Berriasella geltend macht. In der Mkr. sind organogene und Rudistenkalke häufig; die Okr. ist ebenfalls neritisch. — In Südamerika fehlt Ukr. der Ostküste; sie ist dagegen nachgewiesen von Venezuela südwärts an der Westküste bis Patagonien, fast überall mit mediterranen Anklängen. So führt in Kolumbia das B. Pulchellien und Parahopliten, das A. Parahopl. Milletianus und Douv. Martini. In Peru beginnen wealdenartige Bildungen mit Kohlen ohne Laubhölzer die Ukr.. In den chilenisch-argentinischen Anden ist die Schichtfolge fast vollständig, überall reich an Muscheln, ärmer an Ammoniten, unter denen H. noricus und Berriasellen, vor allem Polyptychites und Simbirskites als boreale Typen zu nennen sind. Die Ukr. von Patagonien (Belgrano beds zum Teil) enthält eine eigenartige Fauna mit Holcostephanus, Streblites, Neocomites, Leopoldia, Hatchericeras. — G. wird erwähnt aus der Kordillere von Merida und Bogota, aus Peru, seltener das C. (in Peru mit vielen Anklängen an die afrikanisch-syrische Facies) und das T. — Aus der Okr. sind zu nennen die diskordant auf ältere Gesteinen ruhenden Schichten des M. der Insel Quiriquina in Chile mit Phylloceras, Gaudryceras, Kossmaticeras, Baculites und engen Beziehungen zur indischen Valudayur- und kalifornischen Chico-Gr. Ferner gleichaltrige Sch. in Patagonien mit ähnlichen Beziehungen, wo zur Okr. zum Teil die im Innern weit verbreitete Guaranische Formation gehört. — In Brasilien ist Mkr. vertreten (Sergipe), entsprechend der mittelkretazischen Transgression des Atlantischen Ozeans über die brasilische Masse; ebenso Okr. (Pernambuco). Die Fauna nähert sich den europäischen.

7. **Polargebiete.** Marine Kreide findet sich auf König-Karlsland mit Aucellen, auf Spitzbergen, in Ostgrönland mit Aucellen und Simsbirskiten; in Westgrönland kommen Wealdenbildungen vor. Terrester ist hier auch die Mkr. ausgebildet mit der Kome- und Ataneflora; die bereits senone Patootflora enthält viele Laubhölzer und marine Lagen mit Formen des M. der Vereinigten Staaten. — Auf Grahamland beginnt die Mkr. mit Gault (Desm. latidorsatum). Fossilreich ist das S., dessen Fauna (Kossmaticeras, Gaudryceras) nahe verwandt zu Südindien und Südamerika ist.

5. Paläogeographie. Faunenprovinzen. Klima. Die Verteilung von Land und Meer während der älteren Stufen der Kreidezeit nähert sich stark der im Jura. Die jüngeren Stufen dagegen lassen, trotz der verschiedenen hier vor sich gehenden Transgressionen in vielen Teilen der Erde, engere Beziehungen zu den heutigen Meeresbecken und Kontinenten erkennen. Unter letzteren sind, trotz wechselnden Umfangs und Zusammenhangs, vier große Massen zu nennen, abgesehen von dem wenig bekannten antarktischen und den pazifischen Kontinenten.

1. Der Angarakontinent, Asien von Japan und China bis Sibirien ohne das südliche Zentralasien (Persien) umfassend, eines der festesten Stücke der Erdrinde, das während der Kreidezeit nur geringe und kurze Ueberflutungen erfuhr. Er wurde im Norden vom borealen Meere begrenzt, ebenso wie der folgende. 2. Der Nordatlantische Kontinent. Europa und Nordamerika

hingen zusammen, zerfielen jedoch wieder in mehrere größere Ländergruppen. Ersteres war vom Angaralande durch einen im Osten des, eine gewisse Selbständigkeit besitzenden finnisch-skandinavischen Schildes über das Petschoraland und Nowaja Semlja verlaufenden, in der Mkr. verschwindenden Meeresarm getrennt. Die Westgrenze des Kontinents war ungefähr durch die Lage des Felsengebirges gegeben. Die jüngeren Ueberflutungen brachten hier große Veränderungen, die sich sowohl an den alten Gebirgskernen Europas (spanische Meseta, Zentralplateau, Ardennen, böhmische Masse) wie im Innern Nordamerikas (Mississippibecken) äußerten. Dagegen zeigen sich Rückzugserscheinungen in Grönland, Spitzbergen. 3. Der Afrikobrasilische Kontinent. Zu ihm zählen Südamerika, das von Nordamerika getrennt war, und Afrika. In der Ukr. über den Atlantischen Ozean hinweg verbunden, dürfte sich ihr Zusammenhang von der Mkr. ab gelöst haben, ohne indes ganz zu verschwinden. Jüngere Transgressionen überfluteten die Ränder des heutigen Südamerika und Afrika und drangen auch im Gebiete des sich vergrößernden Atlantischen Ozeans an den Küsten Brasiliens und Westafrikas vor. Im Innern Nordafrikas (Sahara-Sudan) breitete sich ein seichtes Meer aus. Die Westgrenze des Kontinents lag landeinwärts der Küste des heutigen Pazifischen Ozeans, die jungen Faltengebirge Südamerikas waren Meer; seine Ostküste war gegeben fast durch die heutige Ostküste Afrikas; Madagaskar war bereits vom Festlande getrennt. 4. Der Indoaustralische Kontinent umfaßte Südindien, Madagaskar, Teile der Malaiischen Inseln und Australien, die aber mannigfach überflutet worden sind. Aehnlich wie bei den zwei letztgenannten sind erst in jüngerer Zeit (Tertiär) große Landstücke eingebrochen, die die Verbindung zwischen seinen Hauptteilen vermittelten.

Zwischen den nördlichen Landmassen des Angara- oder Sinosibirischen und des Nordatlantischen Kontinents einerseits, den südlichen des Afrikobrasilischen und Indoaustralischen (und südpazifischen?) andererseits verlief von Ost nach West, ähnlich wie im älteren Mesozoikum, das mesozoische große Mittelmeer während der ganzen Kreidezeit in Form einer Geosynklinale, wenn auch mit verschiedenen Schwankungen seiner Küsten. Diese verliefen in der Ukr. folgendermaßen. Das Nordufer zog durch die himalajische Faltungszone, Persien, den Kaukasus, die Krim, über den nördlichen Rand der Karpathen und Alpen, den südlichen Schweizer Jura, durch das Rhônebecken, Südspanien, entlang dem Südrande des Nordatlantischen Kontinents nach Texas, Nordamerika und Kalifornien. Das Südufer verlief in Südamerika durch Kolumbien, Venezuela, nach der Insel Trinidad, von da am Nordrande des Afrikobrasilianischen Kontinents entlang nach Nordafrika, hier südlich des Atlasgebirges und — die Küstenlinie wird unsicher — unter Umgehung von Aegypten, der arabischen Halbinsel und Kleinasiens wieder durch Persien nach Südindien. Einzelne Inseln unterbrachen seine Fläche, so die spanische Meseta, Sardinien und Korsika, Mazedonien, Kleinasien, die Antillen. Es diente in hervorragendem Maße der Wanderung seiner marinen Faunen, die wir von Amerika über die Antillen, das heutige Mittelmeer, Indien bis in den Malaiischen Archipel und weiter nach Osten verfolgen können, wenn auch bald stärker, bald schwächer ausgeprägt.

Außerdem bestand ein arktisches und ein antarktisches, die Antarktis umgebendes Meer, über die wenig bekannt ist, und ein pazifischer Ozean, der in Form einer Geosynklinale eine irgendwie gestaltete pazifische Landmasse umrandete. Neben ihm beansprucht ein indischafrikanisches Meer eine gewisse Selbständigkeit. Zwischen allen diesen und dem Mittelmeer bestanden verbindende Meeresstraßen. So vermittelte im Osten Afrikas während der ganzen Kreidezeit eine Meeresstraße über Ostafrika, Westmadagaskar und Südafrika zwischen Mittel- und antarktischem Meere.

Die diese Meere bevölkernden Faunen (die Landfaunen können noch nicht in Betracht gezogen werden) lassen einzelne Faunenreiche unterscheiden. In der Ukr. steht eine boreale Provinz, gekennzeichnet durch das Fehlen von Orbitolinen, Riffkorallen, Rudisten, durch das Vorkommen von Aucellen, bestimmten Ammoniten wie Polyptychites, Simbirskites, einer mediterranen Provinz gegenüber. Diese führt in neritischer Facies Orbitolinen, Korallen, Rudisten, in ihrer bathyalen Lytoceratiden, Phylloceratiden, Pulchellia. Die mediterrane Fauna bevölkert das große Mittelmeer in seiner oben gekennzeichneten Ausdehnung. In diesen beiden Provinzen gemeinsam vorkommende Typen wie Holcostephanus, Parahoplites sprechen für Verbindungen, die sich nach den geographischen Verhältnissen in den einzelnen Stufen verschieden schwierig gestalteten (so in Europa im B. fast unterbunden, im A. wieder frei waren). Eine weitgehende Mischung von borealen und mediterranen Elementen erfolgt nur im Westen von Nordamerika, wo südliche nach Norden, nördliche weit nach Süden wandern. Neben diesen beiden bestand als dritte wohl eine südliche Provinz, die Charaktertypen im Bereiche des afrikanisch-indischen Meeres (Trigonien), in Patagonien enthielt.

In der Mkr. ist kräftig ausgeprägt allein

die mediterrane Faunenprovinz mit ihren schon genannten Elementen, während die sich nördlich und südlich anschließenden Provinzen nur durch deren Fehlen gekennzeichnet werden. Erstere ist wie in der Ukr. über das ganze Mittelmeer zu verfolgen. Sie besteht auch in der Okr. mit den gleichen Merkmalen. Nördlich von ihr findet sich eine durch die Schreibkreide und durch Actinocamax, Belemnitella, Ananchytes, Crania, Trigonosemus ausgezeichnete Provinz. Im Bereiche des Pazifischen Ozeans lebt eine indischpazifische Fauna (mit Kossmaticeras).

Die Verteilung der Fauna ist durch klimatische Ursachen bedingt; die sich überwiegend von Nord nach Süd anreihenden Faunenprovinzen sprechen für eine klimatische Differenzierung während der Kreidezeit. Die mediterrane Provinz mit den ihr eigenartigen Elementen, die sich in den gleichen Breiten über die Erde finden, spricht für einen warmen Klimagürtel. An diesen schlossen sich kühlere, aber nach den Floren in Grönland zu urteilen, keineswegs kalte Gürtel an. Die Grenzen dieser Gürtel greifen, soweit sie durch marine Faunen nachweisbar sind, durch Meeresströmungen vielfach ineinander über.

6. Bewegungen der Erdkruste. Vulkanische Erscheinungen. Epirogenetische Bewegungen der Erdkruste, zum Teil gesteigert zu orogenetischen, sind in der Kreidezeit äußerst zahlreich und weit verbreitet. Seichterwerden des Meeres infolge aufsteigender Bewegungen von Krustenteilen findet sich in vielen Gebieten des großen Mittelmeeres dort, wo sich zwischen pelagische Absätze solche neritischer oder litoraler Entstehung einschalten. So fehlt in Nordafrika häufig das Turon oder ist durch neritische Rudistenschichten vertreten. Schichtenlücken stellen sich in bestimmten Phasen der Kreidezeit im Bereich von Alpen und Pyrenäen ein. Durch Meeresregression ist in weiten Gebieten der Erde die Wende von Jura zu Kreide ausgezeichnet. — Bewegungen im transgressiven Sinne treten in größtem Maßstabe ein in der Mkr. und Okr. im Bereiche des Afrikobrasilischen Kontinents mit Ingressionen des Atlantischen Ozeans; im Innern Nordafrikas, wo über Sahara und Sudan sich das große Mittelmeer mit dem Atlantischen Ozean verband; in Mittel- und Nordeuropa durch Ueberflutung der böhmischen, der skandinavischen Masse; in Nordamerika durch Ueberflutung vom Mississippi- bis zum Makenziebecken.

Gebirgsbildende Bewegungen sind nachgewiesen in den Westalpen, Südalpen, in den nördlichen Ostalpen (wo kräftige Faltung zwischen Aptien und Cenomen eintrat). Der Deckenbau der Alpen leitet sich bis in die Kreidezeit zurück. Aehnliches gilt für die Karpathen und den Westen Nordamerikas. In Mitteleuropa (Norddeutschland) sind verschiedene Bewegungsphasen aus der Kreide bekannt (saxonische Faltung).

Vulkanische Erscheinungen sind nicht zahlreich; in größtem Stile finden sie sich in Indien, wo der 300000 qkm bedeckende Dekkan-Trapp seit dem Cenoman gewaltige Decken bildete. In den Pyrenäen haben granitische, syenitische und lherzolithische Magmen Kreidegesteine kontaktmetamorph beeinflußt. In Kleinasien scheint die Okr. reich an basischen Eruptivdecken zu sein.

7. Nutzbare Ablagerungen. An solchen ist die Kreide nicht reich; wichtig sind vor allem Kohlen. Im Wealden Norddeutschlands kommen am Teutoburger Wald, am Nordabhang des Wesergebirges, am Deister und Osterwald wertvolle Steinkohlenflöze vor; ihre Kohle ist meist aschenreich und enthält 85 bis 88% Kohlenstoff. Andere Kohlenflöze der deutschen Kreidezeit (Quedlinburg, Regierungsbezirk Liegnitz) sind ohne Bedeutung. — Kohlen finden sich weiter in Spanien (Lignitlager von Terruel, Gault), in verschiedenen Gebieten Südamerikas, z. B. in Peru, in Neuseeland (? Kreide). — Die größten Kohlenlager weist der Westen der Vereinigten Staaten auf, wo sie nach Schätzungen eine enorme Ausdehnung erreichen. Flöze enthält die untere Kreide, so in Montana und Süddakota, wie die obere, diese aber die wichtigsten, besonders in der Laramieformation. Die Kohle variiert zwischen Lignit und Anthrazit; letzterer ist auf den Kontakt an Intrusivgesteinen beschränkt. Die Flöze werden 6 bis 10 m mächtig, sind leicht ausbeutbar, werden aber nur für lokalen Bedarf abgebaut. Die Gesamtmasse der Kohle soll der des nordamerikanischen Karbon nicht nachstehen, wenn auch ihr Wert ein geringerer ist. Bedeutungsvoll sind die Kohlenfelder von Wyoming, Montana, Nord- und Süddakota, Colorado.

An anderen nutzbaren Vorkommen sind zu nennen: die weiße Kreide, die zu Schreibkreide und weißen Farben verarbeitet wird, feuerfeste Tone, Erdöl (in Texas) und Asphalt, Bauxit (Italien, Frankreich), Phosphat (Nordfrankreich, Belgien); Feuersteine.

Erze sind selten. Eisenerze finden sich in Deutschland bei Salzgitter (als oolithisches, konglomeratisches, phosphorreiches Brauneisen mit 37% Erz) und bei Peine. Ferner bei Amberg in Bayern (Braun-, auch Spateisen). Bei Bilbao in Spanien enthalten Kalke der Ukr. schon seit dem Altertum ausgebeutete Rot- und Spateisenerze.

Literatur. **W. *Kilian*,** *Lethaea geognostica. II. Teil: Mesozoikum.* **III.** *Band: Kreide. 1., 2. und 3. Lieferung. Stuttgart 1907, 1910 und 1913. (Mit Literaturangaben).* — ***É. Haug*,**

Traité de Géologie. **II.**: *Les Periodes géologiques. Période crétacée. Paris 1911. (Mit Literaturangaben.)* — **E. Kayser,** *Lehrbuch der geologischen Formationskunde, 5. Aufl., S. 486 bis 567. Stuttgart 1913.* — **Th. Chamberlin** *und* **R. Salisburg,** *Geology. Bd.* III: *Comanchean Period, Cretaceous Period, S. 106 bis 190. London 1906.*

E. Krenkel.

Kreislauf des Blutes.

Physiologie des Kreislaufes.

I. Allgemeines über den Kreislauf.

Bei der Verbrennung, die überall im Körper stattfindet, werden sowohl die brennbaren Stoffe als auch der zur Unterhaltung der Verbrennung notwendige Sauerstoff ununterbrochen verbraucht und gleichzeitig eine Menge Zersetzungsprodukte gebildet. Infolgedessen würden die Organe bald des nötigen Brennmaterials und des Sauerstoffs ermangeln und daher gezwungen werden, auf Kosten ihrer eigenen Substanz die für das Leben notwendigsten Vorgänge zu unterbrechen. Außerdem würden die sich in immer größerer Menge sammelnden Zersetzungsprodukte auf die Organe eine schnell eintretende schädliche Wirkung ausüben. Auf Grund dieser beiden Umstände müßten daher die Organe innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit zugrunde gehen.

Dem wird indessen dadurch vorgebeugt, daß durch alle Teile des Körpers eine Flüssigkeit, das Blut, ununterbrochen hindurchströmt und den Organen, was sie an Brennmaterial und Sauerstoff nötig haben bringt, sowie sie von den schädlichen Produkten ihrer Tätigkeit befreit.

Diese Strömung findet bei den meisten Tierklassen in einem geschlossenen Röhrensystem, dem Gefäßsystem, statt und wird, mit nur wenigen Ausnahmen, durch einen besonderen, hohlen Muskel, das Herz, zustande gebracht. Unter dem Einfluß des Herzens wird das Blut in den Gefäßen in einen Kreislauf getrieben, in dem es immer wieder denselben Weg von und zu dem Herzen zurücklegt.

Bei diesem Kreislauf nimmt das Blut von den Verdauungsorganen die dort in geeigneter Weise umgewandelte Nahrung auf; während seiner Strömung durch die Kiemen bezw. die Lungen sättigt es sich mit Sauerstoff und gibt die Kohlensäure ab; sämtlichen Organen liefert es Brennmaterial und Sauerstoff, und aus sämtlichen spült es die Zersetzungsprodukte aus, welche es dann durch die Lungen (Kiemen), die Haut und die Nieren vom Körper abgibt.

Da die anatomischen Anordnungen des Kreislaufes bei den einzelnen Klassen und Ordnungen des Tierreiches in diesem Werke im Zusammenhang mit der Darstellung vom Baue der betreffenden Tiere besprochen sind, kann eine vergleichende Uebersicht über den Kreislauf hier unterbleiben, und ich beschränke mich daher wesentlich auf die Darstellung des Kreislaufs bei den Säugetieren.

Bei ihnen ist das Herz (Fig. 1) durch eine Scheidewand in zwei voneinander vollständig getrennte Hälften, eine rechte und eine linke, getrennt. Jede Hälfte besteht ihrerseits aus zwei Räumen, einem Vorhof und einer Kammer.

In die Vorhöfe münden diejenigen Gefäße, in welchen Blut nach dem Herzen strömt; von den Kammern gehen diejenigen Gefäße aus, in welche das Blut von dem Herzen herausgetrieben wird. Jene heißen Venen (Blutadern), diese Arterien (Schlagadern).

Die allgemeine Anordnung des Kreislaufes, wie sie von Harvey (1628) festgestellt wurde, ist folgende (vgl. Fig. 2).

Das von allen Teilen des Körpers in den Venen nach dem Herzen strömende Blut gelangt durch die beiden Hohlvenen in den rechten Vorhof und von dort in die rechte Kammer. Die von dieser ausgehende Lungenarterie führt das Blut nach den Lungen, wo es Sauerstoff aufnimmt und Kohlensäure abgibt. Von den Lungen strömt das Blut durch die vier Lungenvenen nach dem linken Vorhof und weiter nach

der linken Kammer. Da die Scheidewand, zwischen den beiden Herzhälften, wie Servet (1553) und Vesalius (1555) fanden, voll-

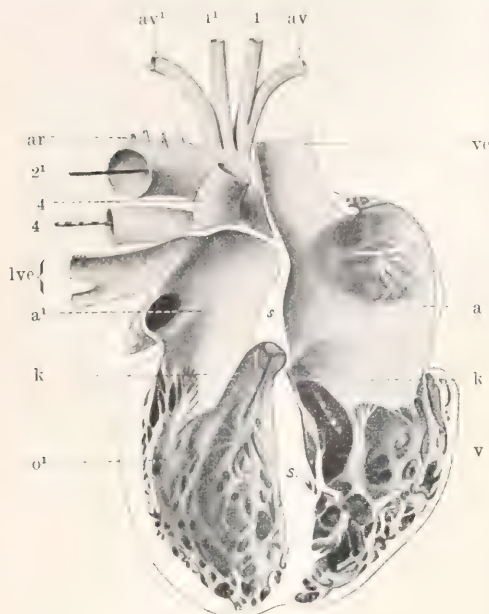


Fig. 1. Herz eines Menschen. Frontaler Schnitt, von hinten gesehen. a rechter, a′ linker Vorhof; v rechte, v′ linke Kammer; s Vorhofs-, S Kammerscheidewand; kk die Atrio-Ventrikularklappen; 2′ ar av′ 1 1 av Aorta und die von ihr ausgehenden Aeste, ve eine Körpervene; 4′ der linke, 4 der rechte Ast der Lungenarterie, lve die linken Lungenvenen. Nach Boas.

ständig undurchdringlich ist, führt der einzige Weg, auf welchem das Blut von der rechten Seite zu der linken gelangen kann, durch die Lungen; dieser Abschnitt des Kreislaufes, der zuerst von Servet (1553) und Colombo (1559) beschrieben wurde, heißt der kleine Kreislauf.

Von der linken Kammer strömt das Blut in die Aorta, welche Arterienäste nach allen Organen des Körpers entsendet und sie also mit Blut versorgt. Aus diesen sammelt sich das Blut wieder in den Venen, welche sich zu weiteren Stämmen vereinigen und schließlich als die zwei Hohlvenen in den rechten Vorhof münden.

Dieser Abschnitt des Kreislaufes von der linken Kammer zu dem rechten Vorhof heißt der große Kreislauf und wurde zuerst von Harvey (1628) nachgewiesen.

Der Uebergang zwischen den kleinsten Arterien und den kleinsten Venen findet durch Netze sehr feiner Gefäße, Kapillaren, statt. Diese wurden von Malpighi (1661) entdeckt.

Bei einem vollständigen Kreislauf strömt das Blut durch zwei Kapillarsysteme, nämlich 1. die Kapillaren in der Lunge und 2. die Kapillaren im großen Kreislauf.

Das Blut, welches durch die Kapillaren des Magens, der Därme, der Bauchspeicheldrüse und der Milz strömt, läuft indessen,

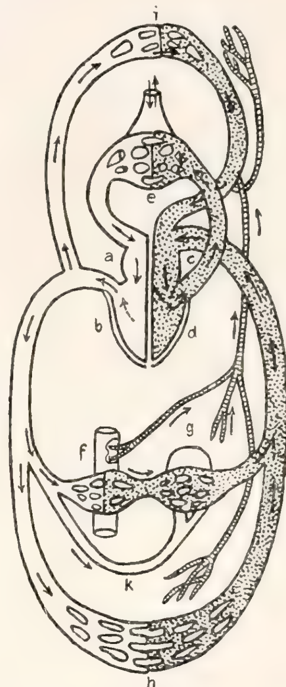


Fig. 2. Schema des Kreislaufes bei den Säugetieren, von der Rückenseite betrachtet. a linker Vorhof; b linke Kammer; c rechter Vorhof; d rechte Kammer; e Lungenkreislauf; f Kapillaren des Darmes; g Kapillaren der Leber; h Kapillaren der unteren Extremitäten; i Kapillaren des Kopfes und der oberen Extremitäten; k Leberarterie.

bevor es nach dem rechten Vorhof gelangt, durch noch ein Kapillarnetz und zwar in der Leber. Dieser Abschnitt des Kreislaufes wird als der Portalkreislauf bezeichnet.

Auch das Blut, welches durch die Leberarterie nach der Leber strömt, hat in diesem Organ zwei Kapillarnetze zu passieren, nämlich 1. die Kapillaren in der Stützsubstanz der Leber und 2. diejenigen in dem eigentlichen Leberparenchym, den Leberacini.

Ebenso strömt das Blut in der Niere durch zwei Kapillarnetze; zuerst durch die Kapillaren, welche die Malpighischen Gefäßknäuel bilden, und dann durch die Kapillaren, von welchen die Nierenkanäle umsponnen sind.

Die Bewegung des Blutes wird durch die Tätigkeit des Herzens unterhalten. Das

Herz ist im großen und ganzen nichts anderes als ein hohler, in vier Abteilungen geteilter Muskel. Jedesmal wenn sich eine dieser Abteilungen zusammenzieht, wird der betreffende Hohlraum kleiner und das darin enthaltene Blut in der soeben erwähnten Richtung vorwärts getrieben. Nach Ende dieser Zusammenziehung füllt sich der Hohlraum wieder mit Blut, eine neue Zusammenziehung folgt usw.

Die Zusammenziehung der Wände der Herzhöhlen heißt Systole, ihre Erschlaffung und Ruhe Diastole.

II. Die Physiologie des Herzens.

A. Die Mechanik des Herzens.

1. Die Formveränderungen des Herzens. Die Wände des Herzens bestehen aus Muskelfasern, welche wesentlich derselben Natur sind wie die Fasern der quergestreiften Skelettmuskeln. Den verschiedenen Ansprüchen entsprechend, welche die einzelnen Herzabschnitte zu erfüllen haben, ist die Wand der verschiedenen Herzhöhlen verschieden stark ausgebildet (vgl. Fig. 1).

Die Aufgabe der Vorhöfe besteht einzig und allein darin, das Blut von den entsprechenden Venen zu empfangen und es nach der Kammer zu überführen. Größtenteils geschieht dies einfach so, daß das zurückströmende Blut durch die Höhle des Vorhofes ohne weiteres nach den Kammern strömt. Eine Weile vor dem Beginn der Kammersystole zieht sich aber der Vorhof zusammen, um die letzte Füllung der Kammer zu bewirken. Hierzu ist indessen keine große Anstrengung vonnöten, und dementsprechend ist auch die Wand der Vorhöfe ziemlich dünn.

Die Aufgabe der rechten Kammer, das Blut durch den kleinen Kreislauf zu treiben, ist, angesichts des geringen Widerstandes im kleinen Kreislauf (vgl. unten III, A, 6) viel weniger anstrengend als die von der linken Kammer auszuführende Arbeit, durch welche das Blut nach allen Teilen des Körpers getrieben werden soll. Auch ist die Wand der linken Kammer entschieden viel dicker als die der rechten, und diese kann, wie aus dem Querschnitt Figur 3 ersichtlich, gewissermaßen als eine Spalte in der rechten Wand der linken Kammer (der Kammerscheidewand) angesehen werden.

Bei der Systole verkleinern sich die Kammern in allen Richtungen und streben, eine ganz bestimmte Form, mit der Spitze etwa senkrecht über die Basis, anzunehmen. In der Diastole sind dagegen die Kammern ganz schlaff und bei Tieren, wo die Kammerwand nur dünn ist, ist ihre Form gänzlich von der Art und Weise abhängig, wie das Herz getragen oder unterstützt wird. Schneidet man das Herz von einem Frosch heraus und hält es mittels einer Pinzette an den Vorhöfen, so hängt die schlaffe Kammer wie ein kleines Säckchen herab; legt man das Herz auf ein Objektglas, so liegt sie dort wie ein Blutkuchen usw.

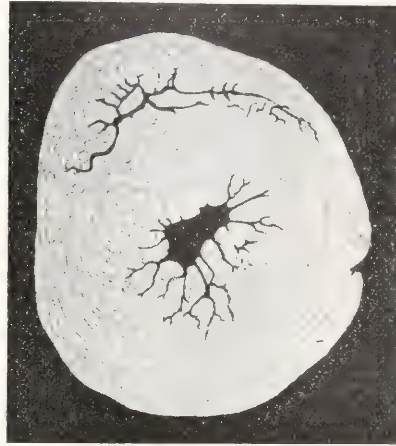


Fig. 3. Querschnitt durch ein vollständig kontrahiertes menschliches Herz an der Grenze vom unteren und mittleren Drittel. Nach Krehl.

Bei dem Säugetierherzen mit dessen dicker Wand sind die durch Lageveränderungen bei der Diastole hervorgebrachten Veränderungen in der Form des Herzens natürlich nicht so groß, aber dennoch deutlich nachweisbar.

Bei der Systole entleeren sich die Kammern wohl nie so vollständig, daß ihre Höhlen ganz verschwinden. Selbst bei einem durch Hineinbringen in eine heiße Lösung von Kaliumbichromat zur maximalen Kontraktion gebrachten Kaninchenherzen kann man immer noch in der linken Kammer wenigstens einen Hohlraum beobachten. Da die Kontraktion hier ohne jeden Widerstand stattfindet, läßt sich daraus schließen, daß im Leben, wo ja der zu überwindende Widerstand immer ziemlich bedeutend ist, dasselbe noch in höherem Grade gelten soll.

Auch kann man sich am bloßgelegten Herzen bei normal stattfindender Zirkulation unschwer davon überzeugen, daß das Volumen des Herzens auf der Höhe der Systole unter verschiedenen Verhältnissen sehr verschieden ist, indem dasselbe im allgemeinen um so größer ist, je stärker die Gefäße zusammengezogen sind, d. h. je größer der von dem Herzen zu überwindende Widerstand ist.

Dasselbe gilt auch in dem Falle, wenn

durch eine Transfusion von Blut oder eine andere an und für sich unschädliche Flüssigkeit in die Gefäße die Blutmenge des Körpers in einem erheblicheren Grade vermehrt worden ist.

2. **Die Herzklappen.** Um vorzubeugen, daß das Blut bei den Bewegungen des Herzens einen falschen Weg nehmen mag, und um also zu sichern, daß es immer in der normalen Richtung getrieben werden soll, finden sich an jeder der vier Oeffnungen der Herzkammern, d. h. zwischen dem rechten Vorhof und der rechten Kammer, zwischen dem linken Vorhof und der linken Kammer, an der Mündung der Lungenarterie wie an der der Aorta Klappen vor, welche in der Weise angeordnet sind, daß sie eine rückläufige Strömung des Blutes von den Kammern nach den Vorhöfen bezw. von den großen Arterien in die Kammern vollständig verhindern.

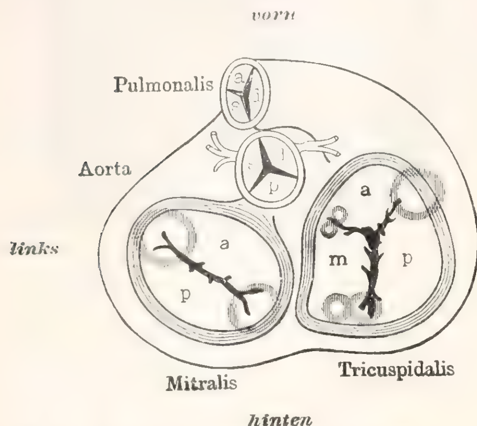


Fig. 4. Die vier Herzklappen. a anterior; p posterior; s sinister; d dexter; m medialis. Die Schraffierung gibt die ungefähre Lage der Papillarmuskeln an. Schema nach Nicolai.

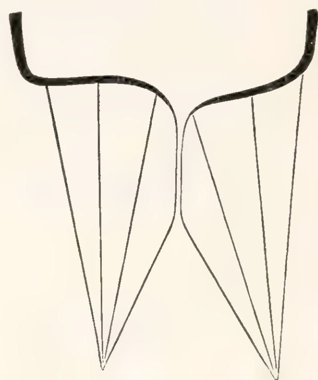


Fig. 5. Schema der gestellten Atrioventrikularklappen. Nach Krehl.

Die Klappen zwischen den Vorhöfen und Kammern (die Arterioventrikularklappen) stimmen in ihrem Bau sehr nahe miteinander überein. Sie stellen dünne Falten der inneren Haut des Herzens dar und bestehen rechts aus drei Segeln (die dreizipflige Klappe) und links aus nur zwei Segeln (die Mitralklappe). An ihren Rändern und ihrer gegen die Kammerwand gekehrten äußeren Fläche sind sie mit Sehnenfäden verbunden, welche an den aus der Kammerwand hervorragenden Papillarmuskeln befestigt sind.

Wenn sich die Vorhöfe am Ende der Diastole zusammenziehen und dabei noch etwas Blut in die schon gefüllten Kammern hineinpressen, wird der Druck daselbst natürlich in einem gewissen Grade erhöht und die elastische Kammerwand dadurch etwas gedehnt. Beim jetzt erfolgenden Aufhören der Vorhofskontraktion sinkt der Druck in den Herzhöhlen etwas herab, und die elastisch gedehnte Kammerwand übt jetzt auf das in die Kammerhöhle eingeschlossene Blut einen gewissen Druck aus, dank welchem die Atrioventrikularklappen schon vor dem Beginn der Kammerkontraktion geschlossen werden.

Nun folgt die Kammersystole: der dabei in hohem Grade gesteigerte Kammerdruck preßt die Klappen noch fester gegeneinander; und zwar nehmen ihre Segel dabei immer eine ganz bestimmte Lage ein, welche von der gegenseitigen Länge der Sehnenfäden bestimmt wird (vgl. Fig. 5). Die Entfernung zwischen den Klappen und der Kammerwand wird außerdem noch durch die Kontraktion der Papillarmuskeln geregelt.

Die an die Mündungen der großen Arterien gestellten Klappen (die Semilunarklappen) bestehen aus je drei taschenförmigen Segeln, welche mit ihrer Konkavität gegen die Lungenarterie bezw. die Aorta gestellt sind (Fig. 4). Solange von den Arterien her ein Ueberdruck wirkt, liegen diese Klappen mit ihren Rändern dicht aneinander und schließen also die Kammern von den Arterien ab. Sobald aber bei der Kontraktion der Herzkammer der Druck in dieser höher als der Druck in der entsprechenden Arterie ansteigt, weichen sie auseinander und lassen das Blut in die Arterie hinausströmen.

Dabei legen sich die Klappensegel indessen nicht dicht an die Wand der Arterie, sondern schießen mehr oder weniger weit in die Lichtung derselben hinein.

Während des Offenstehens der Klappe ist also die arterielle Mündung zu einem

gewissen Grade verengt. Infolgedessen müssen beim Hinausströmen des Blutes Wirbel in der Arterienwurzel entstehen, welche danach streben, die Klappen zu schließen. Dies ist indessen ihnen nicht möglich, solange noch ein Ueberdruck von der Kammer her ausgeübt wird und also Blut aus ihr in die Arterien übertritt. In dem Augenblick aber, wo der Blutstrom aus der Kammer aufhört, kommen die Wirbel zu ihrem vollen Recht, die Klappen werden blitzschnell zusammengeschlagen, und jedes Zurückströmen des Blutes in die Kammer wird verhindert.

Wenn das Herz dann in die Diastole übergeht, übt das Blut in der Lungenarterie bezw. der Aorta auf die Klappen einen sehr viel höheren Druck als das in den Kammern eingeschlossene Blut aus; dadurch wird der Schluß der Klappen noch fester und sicherer.

3. Die Herztöne. Wenn man das Ohr an die Brustwand legt, hört man bei jeder Herzperiode zwei Geräusche, welche als erster und zweiter Herzton bezeichnet werden.

Der erste Herzton ist tief und dumpf. Er beginnt in der Regel gleichzeitig mit der Kammersystole und dauert etwas weniger lange als diese. Er ist in erster Linie ein Muskelton, d. h. ein Geräusch, das immer bei der plötzlichen Zusammenziehung eines Muskels auftritt. Zu diesem Muskelton gesellen sich aber andere Töne, welche durch die Schwingungen der Atrioventrikularklappen bei ihrem Schluß, der Semilunarklappen bei ihrer Oeffnung sowie durch Schwingungen im Blute selbst entstehen. Der erste Herzton ist also im Grunde eine sehr komplizierte Erscheinung.

Der zweite Herzton hat eine höhere Tonlage als der erste und eine kürzere Dauer. Er ist wesentlich durch die Schwingungen der Semilunarklappen bedingt, da diese durch das mit großem Ueberdruck von den Arterien aus wirkende Blut plötzlich gespannt werden. Hierzu dürften indessen auch Schwingungen im Blute selbst hinzukommen.

Da jede Herzkammer ihren Muskelton hat und sowohl die Klappen an der Aorta wie die an der Lungenarterienmündung bei ihrer plötzlichen Spannung einen Ton abgeben usw., finden sich eigentlich vier Herztöne vor. Es werden aber je zwei gleichzeitig gehört. Daraus läßt sich schließen, daß die Vorgänge in den beiden Herzhälften, denen die Herztöne ihr Erscheinen verdanken, gleichzeitig oder wenigstens mit einer geringeren zeitlichen Differenz, als von unserem Ohr wahrgenommen werden kann, stattfinden.

Die beiden Kammern ziehen sich also gleichzeitig zusammen und hören gleichzeitig mit ihrer Kontraktion auf. Das Intervall zwischen dem ersten und dem zweiten Herzton stellt die Dauer der Kammersystole dar; in der Zeit zwischen dem zweiten Herzton und dem darauffolgenden ersten findet die Diastole des ganzen Herzens und außerdem noch die Systole der Vorhöfe statt.

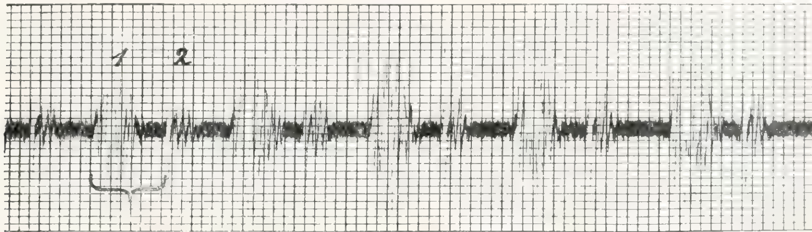


Fig. 6. Herztöne des Menschen. 1 erster Ton; 2 zweiter Ton. Von links nach rechts zu lesen. Auf der Abszisse bedeutet 1 mm 0,04 Sek. Die Herztöne wurden unter Vermittlung eines Mikrophons auf ein Saitengalvanometer übertragen. Nach Einthoven.

In der letzten Zeit hat man erfolgreiche Versuche gemacht, um die Herztöne photographisch zu registrieren. Figur 6 stellt eine solche von Einthoven aufgenommene Photographie dar.

4. Der intrakardiale Druck. Um die mechanischen Leistungen des Herzens quantitativ verfolgen zu können, ist es notwendig, die Druckschwankungen kennen zu lernen, welche in den einzelnen Herzhöhlen und in den verschiedenen Abteilungen des Gefäßsystems unter der Einwirkung des Herzens vor sich gehen.

Zur Messung des im Gefäßsystem herrschenden Druckes stellte Hales (1733) die Arterie eines Pferdes mit einem vertikal stehenden Glasrohr in Verbindung und bestimmte die Höhe, auf welche das Blut darin anstieg. Diese Höhe gab natürlich den in der betreffenden Arterie stattfindenden Blutdruck an.

Eine wesentliche Verbesserung gewann dieses Verfahren, als Poiseuille (1828) statt des vertikalen Rohres ein mit Quecksilber zu einer gewissen Höhe gefülltes U-förmiges Rohr (Quecksilbermanometer) zu diesem Zwecke benutzte. Hier hatte das Quecksilber den Blut-

druck zu tragen und da dessen spezifisches Gewicht etwa 12 mal so groß ist wie die des Blutes, wurde die einem bestimmten Druck entsprechende Höhe im Quecksilbermanometer 12 mal geringer als beim Rohr von Hales.

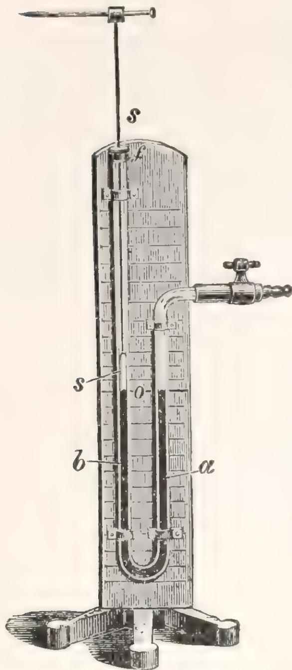


Fig. 7. Quecksilbermanometer. Nach Ludwig.

Eine letzte Vervollkommnung erfuhr dieses Verfahren durch Ludwig (1847), der auf das im freien Schenkel des Manometers befindliche Quecksilber einen Schwimmer stellte und an dem freien Ende des letzteren eine Schreibspitze befestigte, welche alle Oszillationen des Quecksilbers an der Oberfläche eines mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Zylinders aufzeichnete (Fig. 7). Dank dieser Selbstregistrierung war man nicht mehr gezwungen, den Stand des Quecksilbers im Manometer unaufhörlich abzulesen, sondern hatte statt dessen eine Kurve, welche in jedem Augenblick den Stand des Quecksilbers angab (vgl. Fig. 8).

Wie die nähere Prüfung des Quecksilbermanometers ergeben hat, vermag dasselbe indessen bei weitem nicht, die während einer Herzperiode in den Arterien stattfindenden Druckschwankungen exakt anzugeben, und was man mit ihm erzielt, ist im Grunde nur eine ziemlich befriedigende Bestimmung des in den Arterien herrschenden mittleren Druckes sowie eine Angabe der Zahl der Herzschläge.

Wenn es aber gilt, eine nähere Kenntnis der während einer Herzperiode in den Arterien vorkommenden Druckschwankungen zu gewinnen, versagt das Quecksilbermanometer vollständig, und in einem noch höheren Grade ist dies betreffend die in den Herzkammern vorkommenden, noch viel größeren Druckvariationen der Fall.

Man hat daher versucht, Manometer zu bauen, bei welchen die wirksamen Massen möglichst reduziert werden würden und hat zu diesem Zwecke den Blutdruck, sei es in den Arterien oder in den Herzhöhlen, gegen elastische Widerstände Arbeit leisten lassen.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Chauveau und Marey (1863) am Pferdeherzen ausgeführt; die von ihnen erzielten Kurven über den Verlauf der intrakardialen Druckschwankungen gehören immer noch zu den allerbesten Wiedergaben derselben. In der folgenden Zeit wurden elastische Manometer von Fick, Hürthle und anderen gebaut und zum Studium des Druckablaufes im Herzen kleinerer Tiere, wie Hunde, angewendet.

Einen bedeutenden Aufschwung gewann die Konstruktion der elastischen Manometer durch O. Frank, der, von den Arbeiten Machs ausgehend, die Theorie der Wellenzeichner in der eingehendsten Weise bearbeitete und sie auf Manometer der verschiedensten Arten anwendete. Als praktisches Resultat seiner ausgedehnten Arbeiten sind Instrumente hervorgegangen, welche mit großer Zuverlässigkeit arbeiten und sehr exakte Darstellungen über den Druckablauf in den Arterien wie in den Herzhöhlen gestatten.

Fig. 8. Kurve des Blutdruckes in der Aorta des Kaninchens. Von rechts nach links zu lesen. Die Entfernung zwischen den beiden vertikalen Strichen an der Abszisse entspricht einer Zeit von 10 Sekunden.

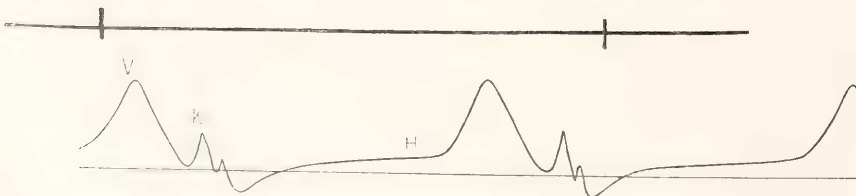


Fig. 9. Druckschwankungen im linken Vorhofe des Hundeherzens. Nach Piper.

Die Druckkurve der Vorhöfe ist verhältnismäßig wenig untersucht; auch bietet sie im Grunde ein wesentlich geringeres Interesse als die der Kammern dar.

Von vornherein kommen folgende Faktoren, welche auf den Druckablauf in den Vorhöfen einwirken, in Betracht: die Kontraktion der Vorhofswand; die durch die Atrioventrikularklappen hindurch auf den Inhalt der Vorhöfe wirkenden Druckschwankungen in den Kammern; die Rückströmung des Blutes von den zentralen Venen her.

Figur 9 stellt nach Piper eine Druckkurve vom linken Vorhof des Hundeherzens dar. Nach der Deutung des genannten Autors bezieht sich die große Zacke **V** auf die Vorhofskontraktion. Es folgen darauf meist zwei, manchmal nur eine, manchmal auch drei Druckschwankungen **K**, von denen die erste regelmäßig in den Beginn der Kammersystole fällt. Sie ist durch den Schluß der Atrioventrikularklappen und durch die plötzliche stoßartig erfolgende Vorbuchtung der Klappensegel in die Höhle des Vorhofes bedingt. Die zweite und die dritte Schwingung sind vielleicht auf Nachschwingungen der Klappen zu beziehen. Nach diesen Oszillationen folgt eine allmähliche Drucksteigerung **H**, welche durch die Anfüllung des Vorhofes bedingt ist.

Etwa dieselbe Form haben die Druckschwankungen in dem rechten Vorhof.

Das Druckmaximum dürfte in den Vorhöfen des Hundes etwa 6 mm bis 20 mm Hg betragen.

Bei eröffnetem Brustkasten sinkt das Druckminimum in den Vorhöfen etwa auf Null herab; ist der Brustkasten unversehrt, so macht sich der negative Druck in der Brusthöhle (vgl. unten **II A 6**) auch auf die Vorhöfe, wegen ihrer dünnen Wände, geltend, und der Druck in ihnen sinkt mehr oder weniger tief unterhalb des atmosphärischen Druckes herab.

In der Figur 10 ist ein Versuch von Chauveau und Marey über den Druckablauf in den beiden Kammern und dem rechten Vorhof des Pferdes abgebildet. Die Kontraktion der Kammern beginnt mit einer steilen Drucksteigerung, auf welcher der Druck nur langsam ansteigt oder unverändert bleibt und also ein der Abszisse mehr oder weniger paralleles Plateau bildet; schließlich sinkt der Druck wieder sehr steil herab.

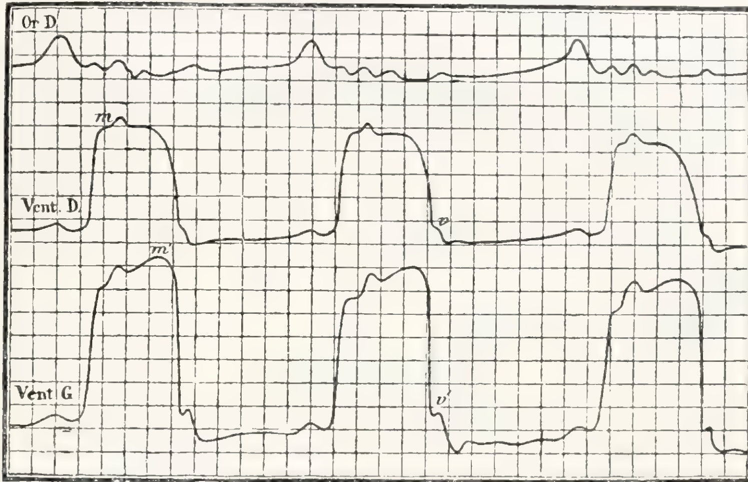


Fig. 10. Intrakardiale Druckkurven vom Pferde. Or. D. rechter Vorhof; Vent D. rechte Kammer; Vent. G. linke Kammer. Von links nach rechts zu lesen. Nach Chauveau und Marey.

Genau demselben Verlauf der Druckschwankung in der linken Herzkammer begegnen wir, wie aus Figur 11 nach C. Tigerstedt ersichtlich, auch beim Kaninchen, und wir finden diesen Ablauf in allen anderen hierhergehörigen Versuchen, welche unter Anwendung von genügend empfindlichen Manometern stattgefunden haben. Daraus läßt sich schließen, daß bei den Säugetieren der Druckablauf in den Herzkammern von der Größe des Tieres ganz unabhängig ist.

Aus Figur 11 folgt ferner, daß der Druck in der Aorta fast genau parallel mit dem intrakardialen Druck verläuft, und daß in beiden Kurven ganz dieselben sekundären Erhebungen und Schwankungen auftreten.

Nur fängt der Druckanstieg wesentlich früher in der Kammer als in der Aorta an, was davon abhängig ist, daß zu Anfang der Kammersystole der von der Aorta her auf die Semilunarklappen wirkende Druck viel höher ist, als der gleichzeitige Kammerdruck. Es muß also eine gewisse Zeit dauern, bis

infolge der Zusammenziehung der Kammerwand der Druck daselbst die Höhe des Aortadruckes erreicht. Erst dann werden die Semilunarklappen eröffnet, und erst dann fängt der Druck in der Aorta an zu steigen. Der Augenblick, wo die Klappen geöffnet werden, macht sich nicht durch irgendwelche Unstetigkeit der Kurve des Kammerdruckes erkenntlich.

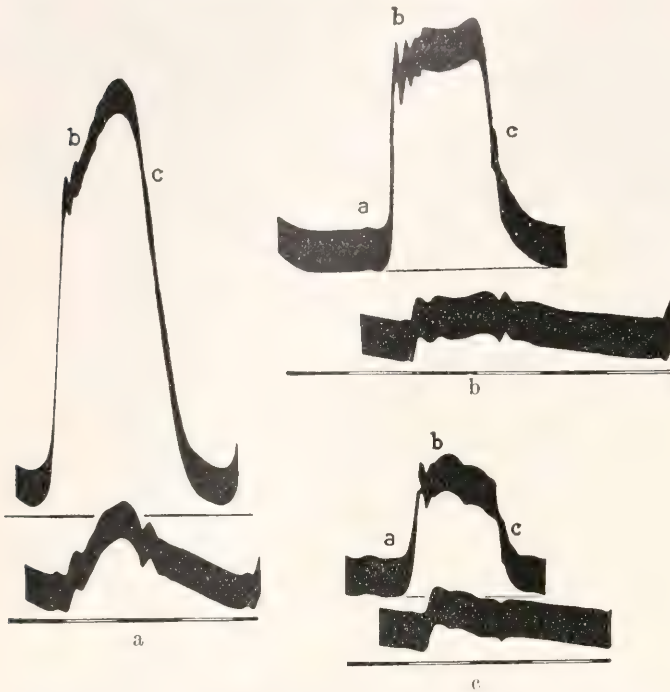


Fig. 11. Druck in der linken Kammer (oben) und in der Aorta (unten) beim Kaninchen. Von links nach rechts zu lesen. Nach C. Tigerstedt.

Die Zeit zwischen dem Beginn der Kammersystole und dem Oeffnen der Semilunarklappen, die Anspannungszeit, beträgt beim Menschen etwa 0,05 bis 0,1 Sekunde.

Ein Vergleich der gleichzeitig geschriebenen Kurven des Kammer- und Aortadruckes ergibt, daß zurzeit des Plateaus der Kammerdruckkurve die Kammerhöhle unbedingt mit den Arterien in offener Verbindung steht.

Je nach dem augenblicklich in den Arterien herrschenden Widerstand stellt sich der Verlauf des Plateaus etwas verschieden dar und zwar ist derselbe bei großem Widerstande ziemlich stark aufsteigend, weil das aus dem Herzen herausgetriebene Blut dabei nicht genügend schnell weiterbefördert werden kann (Fig. 11 A).

Bei einem Widerstand mäßiger Größe (Fig. 11 B) kann das Herz ohne Schwierigkeit eine große Blutmenge in die zentralen Arterien treiben; diese entleeren sich schnell in die peripheren Gefäße, in den zentralen Gefäßen ist die systolische Drucksteigerung nur von verhältnismäßig geringem Umfange und dementsprechend steigt auch der Kammerdruck im weiteren Verlauf der Systole nur wenig, d. h. das Plateau ist hier ganz schwach aufsteigend.

Wenn der Widerstand in den Gefäßen sehr gering und zugleich auch die dem Herzen in den zentralen Venen zur Verfügung stehende Blutmenge sehr klein ist (Fig. 11 C), so genügt die gegen das Ende der Systole aus dem Herzen herausgetriebene Blutmenge nicht, um den Druck in den Gefäßen auf dem einmal erreichten Niveau zu erhalten: sowohl der Druck in der Aorta wie auch der Kammerdruck sinken herab, und das Plateau zeigt eine langsame Senkung gegen die Abszisse.

Nach Ende des Plateaus, d. h. nach dem Schluß der Kammerkontraktion, sinkt der intrakardiale Druck sehr steil auf ein Minimum herab und erhebt sich dann, bei der allmählich stattfindenden Füllung der Kammer langsam wieder.

Die sekundären Erhebungen in der Kammerdruckkurve, welche mit entsprechenden Erhebungen in der Kurve des Aortadruckes zum Teil zusammenfallen, werde ich bei der näheren Darstellung der letzteren besprechen.

Der Druckablauf in der rechten Kammer stimmt mit dem in der linken vollständig überein.

Das Druckmaximum in der linken Kammer kann beim Pferde, Hund und Kaninchen — also bei Tieren sehr verschiedener Größe — 200 mm Hg und mehr erreichen. Nach Ende der Systole sinkt der Druck bei geöffneter Brusthöhle etwa auf Null oder kann sogar negative Werte annehmen (vgl. unten **II A 6**).

In der rechten Kammer ist das Druckmaximum erheblich niedriger; bei der Katze beträgt sie höchstens etwa 50 mm; beim Hunde hat man Druckwerte von 43 mm und

beim Kaninchen von 50 mm beobachtet. Das Druckminimum ist auch hier bei geöffnetem Brustkasten etwa 0; wegen der verhältnismäßig dünnen Wand der rechten Kammer kann der Druck daselbst (beim Kaninchen) bei unversehrtem Brustkasten auf 38 mm Hg herabsinken.

Aus den intrakardialen Druckkurven wie, beim Menschen, aus der Herzstoßkurve (vgl. **II A 5**) läßt sich die Länge der einzelnen Phasen der Herztätigkeit genau bestimmen. Die Dauer der Vorhofsystole beträgt beim Menschen, wie beim Pferde und Hunde rund etwa 0,1 Sekunde. Die Kammersystole dauert bei der Pulsfrequenz eines ruhenden Menschen (70 pro Sekunde) etwa 0,4 Sekunde und die Pause bis zur folgenden Vorhofskontraktion etwa ebenso lange.

Bei Variationen der Pulsfrequenz verändert sich die Dauer der Kammersystole viel weniger als die der Diastole. So hat man bei Schwankungen der Pulsfrequenz zwischen 32 und 124 Schlägen pro Minute in der Dauer der Systole Variationen von nur 0,382 und 0,190 Sekunde beobachtet (Mensch).

Auch bei Tieren, bei denen man durch Reizung der Herznerven die Pulsfrequenz innerhalb weiter Grenzen variieren kann, wird in der Regel die Dauer der Kammersystole in einem geringeren Grade als die der Diastole verändert.

entstehende Härte der Kammerwand, wie ohne weiteres daraus hervorgeht, daß man am bloßgelegten Herzen während der Systole überall die Empfindung hat, als ob sich das Herz dem tastenden Finger annäherte, was indessen nicht der Fall sein kann, da sich ja das Herz bei der Systole verkleinert.

Als eine weitere Ursache des Herzstoßes, so wie er bei unversehrter Brustwand beim Menschen erscheint, kommt noch in Betracht, daß die Herzkammern bei ihrer Systole sich senkrecht über die Herzbasis stellen; infolgedessen wird die Herzspitze gegen die Brustwand schlagen und sie in einem geringen Grade vorschieben.

Man kann durch eine einfache Vorrichtung den Herzstoß graphisch registrieren. Zu diesem Zwecke legt man auf die Stelle der Brustwand, woselbst der Herzstoß gefühlt wird, eine kleine, mit Kautschuk überzogene Metallkapsel, deren Hohlraum durch eine Röhre mit der Außenwelt kommuniziert. Mittels eines Gummischlauches wird diese mit einer ähnlichen Kapsel verbunden, die an ihrer Kautschukmembran einen Schreibhebel trägt (Fig. 12). Dieser registriert die Bewegungen des Hebels an eine rotierende, berußte Fläche.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei jeder Einwärtsbewegung der Membran der ersten Kapsel die der Schreibkapsel ausgebuchtet und der an dieser befestigte Schreibhebel gehoben wird, und umgekehrt; kurz, alle Bewegungen, welche auf die Membran der ersten Kapsel ausgeübt werden, werden durch die im Systeme eingeschlossene Luft auf die Membran der Schreibkapsel übertragen.

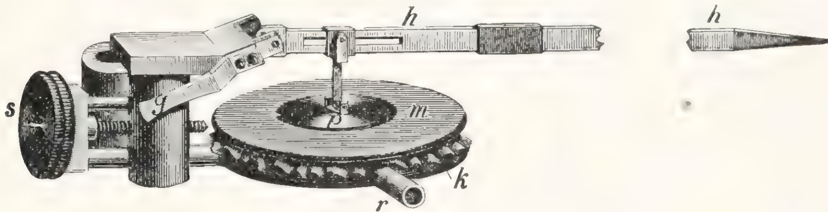


Fig. 12. Mareys Schreibkapsel.

5. Der Herzstoß. Innerhalb des Brustkastens ist das Herz zum größten Teil von den Lungen umgeben, und beim Menschen liegt nur die Spitze der Herzkammern, von dem Herzbeutel umgeben, frei unter der Brustwand.

Bei der Kammersystole erhebt sich das Herz und spannt alle seine Fasern. Der dabei von der Spitze gegen die Brustwand ausgeübte Druck oder Stoß kann von der an dieser Stelle (in der Regel dem 5. linken Interkostalraum) angelegten Hand gefühlt werden und ist bei mageren Individuen durch eine kleine Erhebung sogar mit dem Gesicht wahrnehmbar.

Diese Erscheinung wird als Herzstoß bezeichnet. Die Ursache desselben ist vor allem gerade die bei der Systole plötzlich

Nun vermag der Herzstoß durch die Brustwand hindurch die Membran der ersten Kapsel in Bewegung zu versetzen, und bei gut funktionierenden Apparaten stellt die von der Schreibkapsel registrierte Herzstoßkurve einen ganz zuverlässigen Ausdruck der beim Herzstoß stattfindenden Veränderungen dar.

In Figur 13 sind nach Chauveau und Marey gleichzeitig registrierte Kurven des Herzstoßes und des Druckes im rechten Vorhof und in der rechten Kammer vom Pferde übereinander abgebildet (der Herzstoß wurde hier dadurch registriert, daß ein kleiner Gummiballon zwischen das Herz und die Brustwand hineingeschoben worden war).

Alle drei Kurven haben hier im großen und ganzen denselben Verlauf, und an allen finden sich an entsprechenden Orten dieselben Diskontinuitäten. Die Herzstoßkurve

nismen, welche die Blutströmung in der richtigen Richtung und die Füllung des Herzens bei der Diastole wesentlich erleichtern.

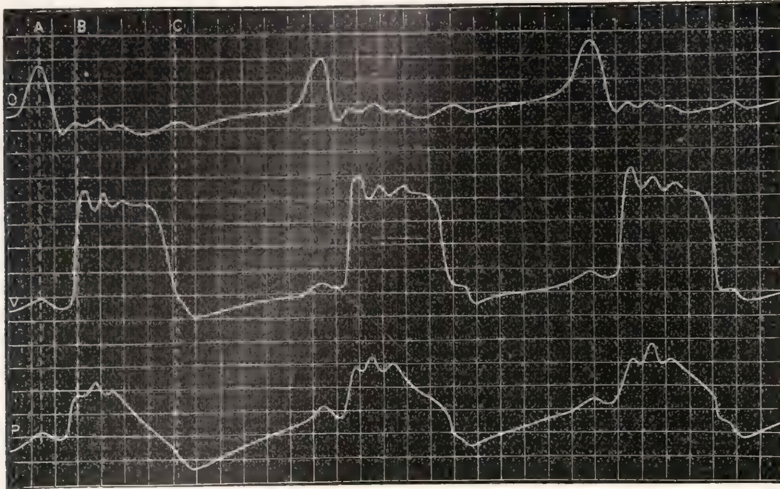


Fig. 13. Kurven des Druckes im rechten Vorhof (O), in der rechten Kammer (V) und des Herzstoßes (P) beim Pferde. Nach Chauveau und Marey.

stimmt also mit der intrakardialen Druckkurve ganz nahe überein, nur sinkt das Plateau hier schneller gegen die Abszisse herab, als dies bei der Druckkurve der Fall ist.

In der Tat ist die Herzstoßkurve wesentlich eine von der Außenseite des Herzens aufgenommene Druck- oder Spannungskurve, denn die gegen das Herz direkt oder unter Vermittelung der Brustwand gedrückte Kapsel wird in analoger Weise von der Spannung des Herzmuskels beeinflußt, wie ein in die Herzhöhlen eingeführtes Manometer von dem intrakardialen Druck beeinflußt wird. Völlig parallel können die Kurven indessen nicht verlaufen, weil der Druck des Herzens gegen die aufnehmende Kapsel wegen der Volumverminderung der Kammern beim Austreiben des Blutes allmählich abnimmt, während der innerhalb der Kammern stattfindende Druck sich an dem in die Kammer hineingeführten Manometer immer unverkürzt geltend macht.

6. Die Füllung des Herzens bei der Diastole. Die Triebkraft, welche die stetige Zirkulation des Blutes unterhält, ist die Tätigkeit des Herzens. Dies geht daraus hervor, daß die Zirkulation auch bei möglichst vollständiger Ausschließung aller akzessorischer Hilfsmittel, wie dies bei weit eröffnetem Brustkasten an einem durch Kurare bewegungslosen Tier der Fall ist, ganz unbehindert stattfindet und völlig normal abläuft.

Es gibt indessen verschiedene Mechanismen, welche die Blutströmung in der richtigen Richtung und die Füllung des Herzens bei der Diastole wesentlich erleichtern.

Insofern diese Mechanismen auf die peripheren Gefäße einwirken, verweise ich auf den Abschnitt **III A 5** und werde hier nur die Vorrichtungen besprechen, welche sich an den zentralen Venen und dem Herzen selbst geltend machen.

Diese Vorrichtungen stehen zum allergrößten Teil im nächsten Zusammenhang damit, das daß Herz in einer Höhle enthalten ist, die nach allen Seiten luftdicht abgeschlossen ist.

In dieser Höhle, der **Brusthöhle**, sind die Lungen derart eingesetzt, daß sich zwischen ihnen und der inneren Brustwand keine Luft findet. Auf die innere Brustwand wie auf die in der Brusthöhle außerhalb der Lungen eingeschlossenen Organe übt die Atmosphäre nur mittelbar durch die Lungen ihren Druck aus. Da die Lungen ihrerseits elastische Säcke darstellen, muß ein Teil des Luftdruckes auf die Entfaltung derselben verwendet werden, und der intrathorakale Druck wird daher um die Größe dieses Teils kleiner als der atmosphärische Druck. Je mehr die Brusthöhle und mit ihr die Lungen sich erweitern, um so größer wird der Unterschied, d. h. der negative Druck in der Brusthöhle.

Beim Menschen beträgt der intrathorakale Druck bei der gewöhnlichen Exspirationsstellung etwa — 6 mm Hg, auf der Höhe einer gewöhnlichen Inspiration etwa — 9 mm Hg und bei der möglichst tiefen Inspiration etwa — 30 mm Hg.

Durch diesen negativen Druck werden

die dünnwandigen intrathorakalen Venen und die Vorhöfe konstant in einem gewissen Grade erweitert. Wenn der negative Druck bei der Inspiration zunimmt, erweitern sie sich noch mehr, und dabei wird natürlich Blut aus den extrathorakalen Venen hineingezogen. Bei dann stattfindender Exspiration verengern sich die Venen und die Vorhöfe wieder in einem gewissen, der Abnahme des negativen intrathorakalen Druckes entsprechenden Grade. Die Inspirationsbewegung begünstigt und die Exspirationsbewegung erschwert also den Rückstrom des Blutes zum Herzen.

Einen anderen Umstand, durch welchen der Rückfluß von Blut nach den intrathorakalen Venen und den Vorhöfen erleichtert wird, bildet die Systole der linken Kammer. Die bei dieser herausgetriebene Blutmenge ist nämlich zu groß, um in dem intrathorakalen Abschnitt des arteriellen Systems Platz zu finden, und schon während der Systole wird daher eine gewisse Blutmenge in die extrathorakalen Arterien getrieben. Infolgedessen nimmt das Volumen der in der Brusthöhle eingeschlossenen Organe ab, und es entsteht in der Brusthöhle eine Ansaugung, die sich unter anderem auch auf die zentralen Venen erstreckt und auf die Rückkehr des Blutes günstig einwirkt.

Schließlich üben die Kammern auch bei ihrem Uebergang von der Systole in die Diastole eine Ansaugung auf das Blut aus, wie daraus hervorgeht, daß bei weit eröffnetem Brustkasten, wo also die Einwirkung des intrathorakalen negativen Druckes ausgeschlossen ist, ein mit einem Minimumventil versehenes Manometer in der rechten Kammer beim Hunde negative Druckwerte (Goltz und Gaule) bis zu 38 mm Hg anzeigt. Ein weiterer Ausdruck der Ansaugung in den Herzkammern liegt darin, daß der Druck in den Vorhöfen bei eröffneter Brusthöhle negativ werden kann (de Jager).

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß das Herz durch den Herzbeutel vor einer übermäßigen Erweiterung geschützt wird. Der Herzbeutel ist nämlich nur ganz wenig nachgiebig und das Herz kann sich also nicht mehr füllen, als dieser es gestattet. Daher kann das Herz bei weit eröffnetem Herzbeutel viel mehr Blut als sonst aufnehmen.

7. Die Kraft und Arbeit des Herzens. Die Kraft, welche das Herz bei seiner Zusammenziehung ausübt, ist gleich einer Blutsäule von der Höhe des stattfindenden Maximaldruckes und mit der Basis gleich der gesamten inneren Oberfläche der betreffenden Herzabteilung. Da diese aber je nach der Füllung vielfach variiert, ist es am einfachsten, die Kraft des Herzens durch den Druck auf die Einheit der inneren Oberfläche (in qcm) auszudrücken. Beträgt also der maximale Druck in der linken Herzkammer des Hundes 200 mm Hg, so ist die Herzkraft für jedes Quadratzentimeter gleich der Schwere von $20{,}0 \times 13{,}6 \times 1{,}0$ ccm Wasser, d. h. gleich 272 g ($13{,}6 =$ das spezifische Gewicht des Quecksilbers).

Die Arbeit des Herzens besteht darin, mit Ueberwindung des in den Gefäßen stattfindenden Widerstandes der herausgetriebenen Blutmenge eine gewisse Geschwindigkeit zu geben. Die Größe dieses Widerstandes wird durch den mittleren arteriellen Blutdruck gemessen. Sei dieser H Meter/Hg und die herausgetriebene Blutmenge A Gramm, so ist der Teil der Herzarbeit, der zur Ueberwindung des Widerstandes nötig ist, gleich $13{,}6 \times A \times H$ Grammeter. Der Teil der Arbeit wiederum, der darauf verwendet wird, um der Blutmenge eine gewisse Geschwindigkeit, X, zu geben, ist $A \times X^2/_{2g}$, wo g die Beschleunigung der Schwerkraft bezeichnet.

Es erübrigt, A, H und X zu bestimmen.

Nach den vorliegenden Angaben über den Blutdruck beim ruhenden Menschen kann H etwa auf 100 mm = 0,1 m Hg geschätzt werden.

Nach Tierversuchen ist die Stromgeschwindigkeit des Blutes in der Aorta auf etwa 0,5 m pro Sekunde zu schätzen.

Bleibt noch die Bestimmung der vom Herzen bei jeder Kontraktion herausgetriebenen Blutmenge. Wie im Abschnitt III näher dargestellt werden wird, zeigt diese unter verschiedenen Umständen sehr bedeutende Variationen. Beim ruhenden Menschen kann sie zu etwa 40 ccm angenommen werden (vgl. unten **III A 2**).

Wir erhalten also:
$13{,}6 \times A \times H = 13{,}6 \times 0{,}1 \times 40 = 54{,}4$ Grammeter $+ A \times X^2/_{2g} = 40 \times 0{,}5^2/_{2 \times 9{,}8} =$ 0,51 Grammeter, d. h. im ganzen: 54,91 Grammeter.

Wie ersichtlich, ist der Teil der Herzarbeit, welche darauf verwendet wird, dem Blut eine gewisse Geschwindigkeit zu erteilen, sehr viel kleiner als derjenige, der zur Ueberwindung des Widerstandes gebraucht wird.

Die Arbeit der rechten Kammer berechnet sich in ganz derselben Weise; hier sind A und X gleichgroß wie bei der linken Kammer, da im großen und ganzen ebensoviel Blut durch den kleinen als durch den großen Kreislauf strömen muß, wenn nicht eine abnorme Blutstauung in dem einen oder anderen Teil des Gefäßsystems entstehen soll.

Der Widerstand ist aber in der Lungenstrombahn viel geringer als im großen Kreislauf und H kann (beim Menschen)

durchschnittlich wohl kaum mehr als etwa 20 mm Hg ausmachen.

Die Arbeit der rechten Kammer beim ruhenden Menschen würde also betragen: $13.6 \times 0.02 \times 40 + 40 \times 0,5^2/_{2 \cdot 9,8} = 10.88 + 0,51 = 11,39$ Grammeter.

Die Gesamtarbeit der beiden Kammern des Herzens, beim ruhenden Menschen wäre also bei jedem Herzschlage 66,30 Grammeter. Bei einer Pulsfrequenz von 72 pro Minute macht dies 4,77 Kilogrammeter in der Minute, 286 Kilogrammeter in der Stunde und 6869 Kilogrammeter in 24 Stunden.

Vor allem wegen der bedeutenden Steigerung der pro Minute herausgetriebenen Blutmenge nimmt die Arbeit des Herzens bei körperlichen Anstrengungen in bedeutendem Grade zu. Bestimmte Angaben über die dabei erreichten oder erreichbaren Werte lassen sich zurzeit nicht geben.

B. Die physiologischen Eigenschaften des Herzmuskels.

1. Das Elektrokardiagramm. Wenn man die Bewegungen eines vom Körper ausgeschnittenen, blutleeren, aber noch spontan pulsierenden Herzens registriert, so bekommt man eine Kurve, welche keine von den charakteristischen Eigentümlichkeiten der intrakardialen Druckkurve darbietet, sondern im großen und ganzen denselben Ablauf hat, wie die Kurve einer einfachen Zuckung eines Skelettmuskels, nur mit dem Unterschied, daß die Kurve der Herzmuskelkontraktion wesentlich länger ausgedehnt ist.

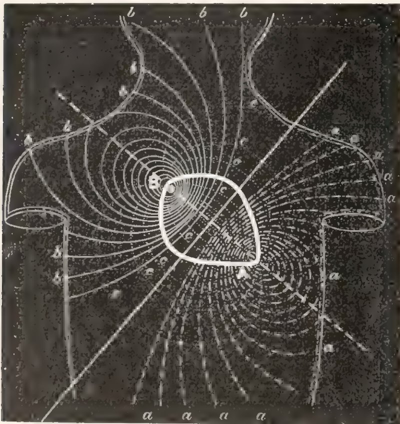


Fig. 14. Schematische Darstellung der durch die Aktionsströme des menschlichen Herzens bedingten Spannungsverteilung. Nach Waller.

Schon hierdurch wird es wahrscheinlich, daß die Kontraktion des Herzmuskels tatsächlich eine einfache Zuckung und nicht eine summierte Zuckung, einen Tetanus darstellt. Zur vollen Evidenz geht dies aus der Untersuchung der elektrischen Erscheinungen des tätigen Herzens hervor.

Wie bekannt, wird die einfache Muskelzuckung von einer einzelnen elektrischen Stromschwankung (dem Aktionsstrom) begleitet, während bei der summierten, tetanischen Kontraktion, auch wenn diese scheinbar vollkommen kontinuierlich verläuft, der Aktionsstrom diskontinuierlich ist, indem jeder Reizung, die dem Muskel zugeführt wird, ein besonderer Aktionsstrom entspricht.

Wenn man ein stillstehendes Herz künstlich reizt, so wird die dabei ausgelöste Systole von einem einzelnen Aktionsstrom begleitet.

Auch das spontan schlagende Herz gibt, wie zuerst von Kölliker und H. Müller nachgewiesen wurde (1856), einen einfachen Aktionsstrom.

Einen wesentlichen Fortschritt gewann die Forschung innerhalb dieses Gebietes durch Wallers Nachweis, daß sich die bei der Tätigkeit des Herzens auftretenden elektrischen Ströme nach bestimmten Gesetzen durch den ganzen Körper verbreiten (Fig. 14); auf Grund dessen war es möglich, durch Verbindung bestimmter Körperstellen mit dem Galvanometer am gänzlich unversehrten Herzen die Aktionsströme des Herzens zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Kapillarelektrometer, später aber das Saitengalvanometer benutzt und in beiden Fällen die Ausschläge photographisch registriert.

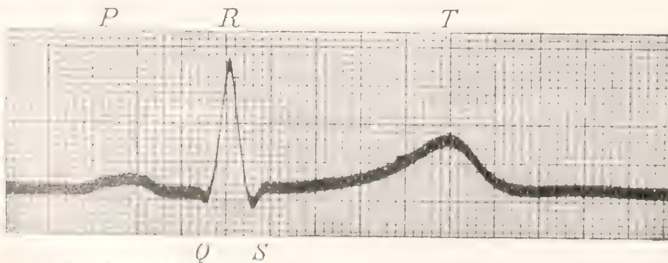


Fig. 15. Die Aktionsströme des menschlichen Herzens. Auf der Abszisse bedeutet 1 Teilstrich 0,02 Sek. Nach Einthoven.

In Figur 15 ist ein solches Elektrokardiogramm vom menschlichen Herzen dargestellt; dasselbe ist mittels des Saitengalvanometers von dessen Konstrukteur Einthoven aufgenommen (1903); dabei war die rechte Hand und der linke Fuß der Versuchsperson mit dem Galvanometer verbunden. In demselben sind fünf Zacken zu unterscheiden, welche um

nichts zu präjudizieren, einfach mit den Buchstaben **P**, **Q**, **R**, **S** und **T** bezeichnet werden.

Von diesen Zacken bezieht sich **P** auf die Vorhofsystole; die elektrischen Vorgänge in den Kammern bedingen ihrerseits die Zacken **Q**, **R**, **S**, **T**.

Diese Zacken zeigen in ihrer Aufeinanderfolge und in ihrem Verlauf keine Eigentümlichkeiten, welche uns gestatten würden, die Vorhofs- oder die Kammersystole als eine summierte Kontraktion aufzufassen. Das verhältnismäßig verwickelte Aussehen des der Kammersystole entsprechenden Teiles des Elektrokardiogramms beruht vielmehr auf den Vorgängen bei der Ausbreitung der Erregung im Herzen und auf dem Ablauf der Erregung in den einzelnen Herzmuskelfasern.

Eine allgemeiner akzeptierte Deutung des Elektrokardiogrammes steht noch aus, und der Raum gestattet es nicht, die verschiedenen in dieser Hinsicht aufgestellten Anschauungen hier zu besprechen.

In bezug auf die Koinzidenz der elektrischen Schwankungen mit anderen Aeußerungen der Herztätigkeit hat man gefunden, daß die Drucksteigerung in der linken Kammer wie auch der erste Herzton gegen das Ende der Zacke **R** anfängt; daß die Zacke **T** im Anfang des absteigenden Teils der Kurve der Kammerkontraktion endet, sowie daß der zweite Herzton sogleich nach dieser Zacke einsetzt.

In der Klinik hat das Elektrokardiogramm vor allem bei der Diagnostik der Störungen in der Uebertragung des Reizes von den Vorhöfen auf die Kammern und bei dem Studium damit zusammenhängender Erscheinungen eine nicht unwesentliche Bedeutung.

2. Die Ernährung des Herzens. An dem vom Körper ausgeschnittenen Kaltblüterherz kann man durch künstliche Speisung mit einer zweckmäßigen Nährflüssigkeit eine andauernde Tätigkeit unterhalten (Ludwig).

Auch bei dem Säugetierherzen gelingt dies ohne Schwierigkeit, wenn man durch eine herzwärts eingebundene Kanüle unter genügend hohem Druck Blut in die Aorta strömen läßt; dabei werden die Semilunarklappen geschlossen und das Blut fließt durch den Koronarkreislauf (Newell Martin, Langendorff).

Zur künstlichen Speisung des Herzens benutzte man anfangs verdünntes Blut. Dann zeigte Ringer, daß das ausgeschnittene Froschherz durch eine Lösung von nur anorganischen Verbindungen (0,9 Proz. NaCl, 0,0075 Proz. KCl, 0,01 Proz. $CaCl_2$) in langer Tätigkeit unterhalten werden kann, und Locke gelang es mit einer ähnlichen Flüssigkeit, die mit Sauerstoff gesättigt war, lange Reihen von Pulsationen beim Säugetierherzen zu erzielen. Da ja diese Flüssigkeiten keine organischen Nahrungsstoffe enthalten, muß das Herz natürlich in beiden Fällen seine Leistungen auf Kosten des in ihm selbst noch vorhandenen Brennmaterials ausführen. Daher übt der Zusatz von ein klein wenig Dextrose (0,1 Prozent) zu der betreffenden Flüssigkeit einen sehr günstigen Einfluß aus.

Mit dieser Flüssigkeit gelingt es sogar, das Herz eines vor mehreren Tagen gestorbenen Tieres wieder zu beleben (Kuliabko).

In bezug auf den Koronarkreislauf bei den Säuegtieren ist zu bemerken, daß die Kapillaren der Herzwand während der Systole der Kammer von einem gewissen Moment an so stark komprimiert werden, daß der Blutstrom in ihnen gänzlich unterbrochen wird und erst bei beginnender Erschlaffung der Kammern wieder in Gang kommt.

Dadurch wird die Kontraktion der Kammerwand erleichtert, wie andererseits die am Ende der Systole wieder erfolgende Einströmung von Blut in diese Gefäße auf die Erweiterung der Kammerhöhlen günstig einwirken muß.

Wenn ein genügend großer Teil des Koronarkreislaufes ausgeschaltet wird, so hört das Herz innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit auf zu schlagen. Die tatsächlich vorhandenen, von Spalteholtz nachgewiesenen zahlreichen Verbindungsäste (Anastomosen) zwischen den einzelnen Aesten der Koronararterien genügen in diesem Falle nicht, um dem ausgeschalteten Herzteil die genügende Menge von Nahrung und Sauerstoff zuzuführen.

3. Die künstliche Reizung des Herzens. Durch die künstliche Reizung des Herzens sind mehrere das Herz im Vergleich mit den Skelettmuskeln charakterisierende Eigentümlichkeiten bekannt geworden.

In dieser Hinsicht sind vor allem die Resultate der elektrischen Reizung zu berücksichtigen.

Wenn man den Herzmuskel eines Wirbeltieres mit einem einzelnen Induktionsschlag reizt, so zieht er sich entweder gar nicht oder auch maximal zusammen. Der Umfang dieser Kontraktion ist also ausschließlich von der augenblicklichen Leistungsfähigkeit des Herzens abhängig (Bowditch).

Führt man dem spontan schlagenden Herzen eines Wirbeltieres in verschiedenen Phasen der Herzperiode einzelne Reize zu, so reagiert es in ganz verschiedener Weise, je nach dem Augenblick, in welchem es vom Reiz getroffen wird. Während der ganzen Dauer seiner Systole bis zum erreich-

ten Maximum ist das Herz nämlich nicht erregbar, und kann also erst, nachdem dies Maximum überschritten ist, auf die zugeführte Reizung reagieren (Kronecker, Marey).

Die Kontraktion, die gerade am Anfang des erregbaren Abschnittes erhalten wird, ist nur kleinen Umfanges; je später der Reiz eintrifft, um so größer wird sie.

Nach dieser Kontraktion folgt eine Pause, die im allgemeinen länger ist als die normale Pause des Herzens; die dann erscheinende Herzkontraktion ist wiederum beträchtlich größer als die normalen Kontraktionen des Herzens (Fig. 16).

Bei den wirbellosen Tieren zeigt das Herz bei künstlicher Reizung ein wesentlich anderes Verhalten: hier nehmen die Kontraktionen beim ermüdeten und nicht mehr spontan schlagenden Herzen mit der Stärke der Reizung zu, und auch beim unermüdeten Herzen ruft die Steigerung der Reizstärke oberhalb einer gewissen Grenze eine verstärkte Kontraktion hervor. Außerdem findet sich bei dem Herzen der Wirbellosen keine absolute unerregbare Periode. Während der Systole ist das Herz allerdings weniger erregbar als während der Diastole; bei genügend starker Reizung ist diese indessen in jedem Abschnitt der Systole wirksam (Carlson).

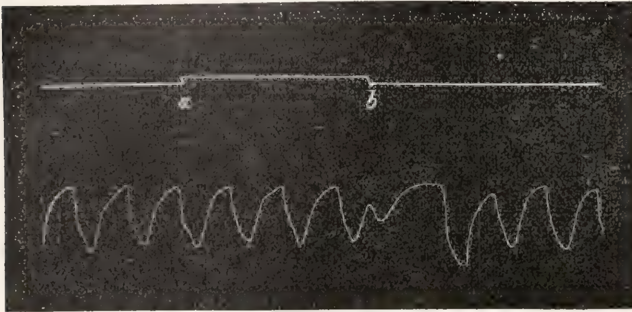


Fig. 16. Direkte Reizung des isolierten Kaninchenherzens. Von links nach rechts zu lesen; Systole nach abwärts. Die Reizung bei a im Anfang der Systole bleibt unwirksam. Die Reizung bei b, mitten in der Diastole, hat eine Extrazuckung zur Folge. Nach dieser tritt die verlängerte Pause auf. Nach Langendorff.

Obgleich der Herzmuskel hinsichtlich seines Baues in allem wesentlichen mit dem Skelettmuskel übereinstimmt, weicht er indessen, wie aus dem hier angeführten hervorgeht, in vielerlei Beziehung von diesem ab, denn bei dem Skelettmuskel findet sich ja innerhalb gewisser Grenzen eine Zunahme des Kontraktionsumfanges bei Zunahme der Stärke der Reizung; die unerregbare Periode ist beim Skelettmuskel viel kürzer als beim Herzen; der Skelettmuskel ist während der ganzen Dauer seiner Verkürzung für einen neuen Reiz empfänglich usw.

Bei elektrischer Reizung gerät das Säugetierherz, wenn die Reizung nicht sehr schwach ist, leicht in einen eigentümlichen Zustand: die Kontraktionen sind nicht mehr koordiniert, es entstehen keine ordentlichen Systolen, sondern in den beiden Kammern treten wogende und wühlende Bewegungen auf, wobei die Herzmuskelfasern sich nicht wie sonst gegenseitig spannen; die Kammerwand ist ganz schlaff, und die Kammer treibt kein Blut in die Gefäße aus (Herzflimmern).

Nach Schluß der Reizung kann das Herz seine normale Kontraktionsform wieder annehmen. Es kommt aber auch vor, daß das Herzflimmern bis zum Tode fortdauert. Unter Umständen gelingt es indessen sogar, ein solches Herz wieder zur normalen Schlagfolge zu erwecken, z. B. durch Wechselströme sehr hoher Spannung (über 1200 Volt; Prevost und Battelli), durch Erwärmen auf 45° C sowie vor allem durch künstliche Zirkulation durch das Herz (vgl. oben unter 2).

4. Die rhythmische Tätigkeit der einzelnen Herzabteilungen. Unter normalen Verhältnissen zieht sich ein Skelettmuskel nur dann zusammen, wenn er vom zentralen Nervensystem aus unter Vermittelung der zugehörigen Nerven gereizt wird. Nach Durchschneidung dieses Nerven kann der Muskel nur durch künstliche, von außen ihm zugeführte Reize zur Kontraktion gebracht werden.

Ganz anders verhält sich das Herz, denn auch wenn es vom Körper ausgeschnitten ist, führt es ohne irgendwelche von außen her ihm zugeführte künstliche Reizung eine Zeitlang rhythmische Kontraktionen aus. Das Herz besitzt also in sich selber alle Bedingungen für eine rhythmische Tätigkeit.

Dieses Vermögen ist indessen nicht bei allen Abteilungen des Herzens gleichstark ausgebildet.

Am Froschherzen wies Stannius nach, daß ein Schnitt durch die Vorhöfe die rhythmischen Kontraktionen der Kammer für eine Zeitlang aufhebt, während die Zusammenziehungen des Venensinus und der mit diesem noch verbundenen Teile der Vorhöfe wie vorher ablaufen. Nach einiger Zeit fängt indessen auch die abgetrennte Kammer an zu pulsieren, jetzt aber in langsamerer Schlagfolge als vor der Abtrennung von den Vorhöfen.

Die nähere Analyse der hierbei ob-

waltenden Umstände hat ergeben, daß nicht allein der Venensinus, sondern auch die Vorhöfe und die Kammer des Froschherzens ohne äußere Reizung selbständig schlagen können.

Dagegen ist dies mit der durch einen Schnitt von der Basis abgetrennten Spitze der Herzkammer nicht der Fall, denn diese zieht sich nur bei künstlicher Reizung zusammen.

Beim Säugetierherzen hat man gefunden, daß die Kammern ohne jede Unterbrechung fortsetzen zu schlagen, wenn sie durch eine dicht oberhalb der Atrioventrikulargrenze gelegte Abklemmung von den Vorhöfen isoliert werden; wie bei der spontan pulsierenden Kammer des Froschherzens ist indessen der Rhythmus der abgeklemmten Kammern langsamer als der der Vorhöfe.

Endlich ist es auch möglich, bei isolierten Stückchen der Kammerwand durch künstliche Zirkulation eine regelmäßige Schlagfolge zu unterhalten (Porter).

Die rhythmisch-automatische Fähigkeit ist also sowohl bei den niedrigeren als bei den höheren Vertebraten bei allen Herzabteilungen vorhanden, andererseits aber stärker bei denjenigen Herzabschnitten ausgebildet, von woher die Herzkontraktion beginnt.

Ohne künstliche Reizung pulsieren nicht die isolierte Herzspitze des Frosches und die isolierten Herzohren der Säugetiere

Ein weiterer Beweis für die stärkere automatische Fähigkeit bei dem Venensinus des Froschherzens findet sich in der Tatsache, daß die isolierte Erwärmung desselben die Schlagfolge des ganzen Herzens beschleunigt (Gaskell).

Beim Säugetierherzen läßt sich allerdings kein abgegrenzter Venensinus anatomisch nachweisen. Nichtsdestoweniger findet sich hier in der Nähe der Einmündung der Hohlvenen eine Stelle, welche in physiologischer Hinsicht dem Venensinus des Froschherzens sehr nahe entspricht. Bei lokaler Erwärmung oder Abkühlung dieser Stelle werden die Bewegungen des ganzen Herzens beschleunigt oder retardiert (Langendorff). Sucht man durch Ableiten verschiedener Herzteile zum Galvanometer denjenigen Ort auf, bei welchem die elektrische Negativität zuerst auftritt und wo also die normale Erregung des Herzens anfängt, so gelangt man gerade zu dieser Stelle (Lewis, Wybauw).

5. **Die Fortpflanzung der Erregung durch das Herz.** Von dem Orte, wo die Erregung des Herzens zuerst erscheint, breitet sie sich zuerst auf die Vorhöfe und von diesen auf die Kammern aus.

Da Muskelbündel vorhanden sind, welche die obere Hohlvene mit dem rechten Vorhof verbinden, ist eine rein muskuläre Fortpflanzung der Erregung vom Venensinus (möglicherweise dem Knoten von Flack bei den Säugetieren) auf die Vorhöfe möglich.

Eine lange Zeit war man allgemein davon überzeugt, daß bei den warmblütigen Tieren kein muskulärer Zusammenhang zwischen den Vorhöfen und den Kammern vorhanden war, und daß also der Uebergang der Erregung auf die Kammern nur auf nervösem Wege erfolgen konnte.

Dann wiesen Kent und His jun. nach, daß dennoch Muskelbündel von den Vorhöfen auf die Kammern übergingen, und die Möglichkeit lag also auch hier vor, daß die Fortpflanzung der Erregung muskulär stattfinden konnte.

Nach Tawara bildet das betreffende Verbindungsbündel oberhalb der atrioventrikularen Grenze ein kompliziertes Netzwerk von verhältnismäßig starkem Umfang, den atrioventrikularen Knoten.

Von diesem verbindet sich ein Faserbündel mit der Muskulatur des Vorhofes, während ein anderes Bündel in die Kammerscheidewand eintritt, sich dort in zwei Schenkel teilt, welche an beiden Seiten der Scheidewand hinabsteigen und sich schließlich in eine große Zahl feiner Ausläufer zersplittern, welche teils zu den Papillarmuskeln gehen, teils sich über die ganze Innenfläche des Endokards verbreiten. Während seines ganzen Verlaufes ist das Bündel durch Bindegewebe von der eigentlichen Kammermuskulatur isoliert und tritt erst mit seinen Endausläufern mit den gewöhnlichen Muskelfasern der Kammer in Verbindung.

Durch nicht zu starke Kompression dieses Bündels wird die Leitung der Erregung von den Vorhöfen zu den Kammern mehr oder weniger erschwert, und in erster Linie die Zeitdauer der Uebertragung allmählich immer länger. Bei stärkerem Druck erscheint auf je 2 oder 3 oder 4 Vorhofkontraktionen nur eine Kammerkontraktion, und bei vollständiger Abtrennung des Bündels treten Kammerkontraktionen auf, die von denen der Vorhöfe ganz unabhängig sind und dartun, daß die Kammern jetzt in ihrem eigenen Rhythmus schlagen (H. E. Hering, Humblet, Erlanger).

Entsprechende Erscheinungen, d. h. Aufhebung der normalen Aufeinanderfolge der Kontraktionen der einzelnen Herzabteilungen, werden auch beim Menschen bei gewissen Herzkrankheiten beobachtet.

Aus diesem allen folgt, daß das Verbindungsbündel tatsächlich eine große Bedeutung für die Reizübertragung im Herzen haben kann. Da aber dasselbe nicht frei von Nervenfasern und Nervennetzen ist, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen,

daß gerade diese den hierbei tätigen Mechanismus darstellten.

Ich werde im Zusammenhang mit der Frage nach der Ursache der Automatie des Herzens auf diese Frage zurückkommen.

6. Die Automatie des Herzens. Die wichtigste anatomische Differenz zwischen dem Herzen und dem quergestreiften Skelettmuskel liegt darin, daß bei jenem an verschiedenen Orten Ganglienzellen eingestreut sind, während solche bei diesen gar nicht vorkommen.

Kurz nachdem die Ganglienzellen im Froschherzen von Remak (Venensinus), Ludwig (Vorhofsscheidewand) und Bidder (Atrioventrikulargrenze) nachgewiesen worden waren, sprach Volkmann (1844) die Ansicht aus, daß gerade diese Ganglienzellen die Träger der automatischen Eigenschaften des Herzens wären, und diese neurogene Auffassung wurde bald als über jeden Zweifel erhaben allgemein angenommen. Eine besonders wichtige Stütze fand sie darin, daß die Ganglienzellen vor allem in denjenigen Herzabschnitten vorkamen, von welchen aus die Herzkontraktionen ausgehen.

Demgegenüber wurde in erster Linie von Gaskell und Engelmann die Ansicht vertreten, daß die automatischen Kontraktionen des Herzens einer besonderen Eigenschaft der Herzmuskulatur ihr Entstehen verdanken. Diese myogene Theorie wurde insbesondere von Klinikern mit großem Wohlwollen empfangen.

Bei den Wirbeltieren sind die Ganglienzellen des Herzens in dessen Muskulatur eingebettet, und es ist daher nicht möglich, durch vivisektorische Versuche die gegenseitige Bedeutung der betreffenden Gebilde festzustellen. Beim Krustacee Limulus polyphemus ist dies indessen nicht der Fall, denn hier befanden sich die Ganglienzellen außerhalb des Herzens und bilden an dessen dorsaler Seite ein langes Ganglion, welches durch Nervenfasern mit dem Herzmuskel verbunden wird (Fig. 17). Hier kann das Ganglion ohne Schwierigkeit vom Herzen abgetrennt werden. Nach dieser Operation steht das Herz in der Diastole still und fängt nie mehr an, spontan zu schlagen (Carlson).

Beim Limulusherzen ist also die Automatie unzweifelhaft neurogenen Ursprunges, und man hat darin einen Beweis dafür gesehen, daß dies auch bei dem Wirbeltierherzen der Fall wäre.

Dieser Schluß ist indes nicht zwingend, denn es läßt sich denken, daß die Muskulatur des Herzens während der Stammesentwickelung der Wirbeltiere die Eigenschaft der Automatie erworben hat, und tatsächlich unterscheidet sich das Limulusherz vom Wirbeltierherz unter anderem dadurch, daß seine Systole nicht eine einfache Muskelzuckung darstellt, sondern, wie aus dem oszillatorischen Charakter des Aktionsstromes hervorgeht, einer summierten Zukkung entspricht (P. Hofmann).

Für die Gültigkeit der myogenen bezw. der neurogenen Hypothese für das Säugetierherz sind vielerlei Gründe von den Autoren angeführt worden. So viel sich die Sache jetzt übersehen läßt, können diese zurzeit die Frage noch nicht endgültig beantworten, denn es findet sich keine einzige Erscheinung, die aus dem Gesichtspunkte der einen Anschauung mit unbedingtem Ausschluß der anderen ohne spezielle Hilfshypothesen erklärt werden konnte.

Als einen absoluten Beweis für die myogene Hypothese könnte man möglicherweise die Tatsache herbeiführen wollen, daß ein Säugetierherz in günstigen Fällen sogar 5 Tage nach dem Tode wieder belebt werden kann, denn wir besitzen sonst kein Beispiel davon, daß Ganglienzellen, sei es im zentralen Nervensystem oder in peripheren Ganglien, nach so langer Zeit zu voller Leistungsfähigkeit erweckt werden könnten.

Aber auch diese Erfahrung ist nicht eindeutig, denn es kann sehr gut der Fall sein, daß die normale Tätigkeit des Herzens unter dem Einfluß der Ganglienzellen erfolgt, während die Kontraktionen des durch die Salzlösung wiederbelebten Herzens durch direkte Reizung des Herzmuskels hervorgerufen werden. Für diese Auffassung spricht gewissermaßen die Tatsache, daß das von seinem Ganglion isolierte Limulusherz in einer Kochsalzlösung schließlich pulsiert.

Eine wirklich befriedigende theoretische

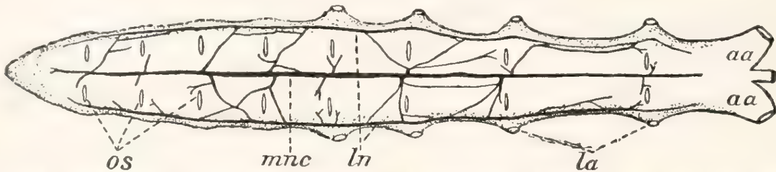


Fig. 17. Das Herz von Limulus polyphemus. aa vordere Arterien; la seitliche Arterien; ln seitliche Nerven; mnc. das große Ganglion; os Ostia. Nach Carlson.

Anschauung über die Ursache des normalen Herzschlages läßt sich also zurzeit nicht aufstellen.

Unter solchen Verhältnissen kann man auch nicht bestimmt entscheiden, ob die Fortpflanzung der Erregung durch das Herz muskulär oder nervös erfolgt, denn die Art und Weise, wie dies geschieht, muß doch aller Wahrscheinlichkeit nach in einem außerordentlich nahen Zusammenhang damit stehen, ob die Erregung des Herzens von Ganglienzellen oder von der Herzmuskulatur selbst ausgelöst wird.

C. Die Herznerven.

Zum Plexus cardiacus kommen Aeste sowohl vom Vagus als vom Sympathicus her und laufen dann nach dem Herzen. Unter diesen Fasern finden sich sowohl zentrifugale als zentripetale Nerven.

Die ersteren sind zweierlei Art, nämlich solche, welche die Bewegung des Herzens verlangsamen und hemmen (hemmende Herznerven) und solche, durch welche die Herzbewegung beschleunigt und befördert wird (beschleunigende Herznerven).

Die zentripetalen Nerven führen Nachrichten vom Herzen zu dem zentralen Nervensystem und können unter dessen Mitwirkung Reflexe auslösen, durch welche die Tätigkeit des Herzens und der Gefäßmuskeln in allen möglichen Richtungen verändert wird.

Wie das vom Körper ausgeschnittene Herz noch eine Zeitlang pulsiert, so vermag auch das Herz im Körper nach der Ausschaltung seiner sämtlichen zentrifugalen und zentripetalen Nerven monatelang leistungsfähig zu bleiben, und das Tier zeigt dabei keinerlei krankhafte Symptome. Nur wenn Körperbewegungen, die bei einem normalen Tiere noch gar keine Anstrengung beanspruchen, ihnen zugemutet werden, treten bald schwere Störungen in der Herztätigkeit zum Vorschein, aus denen ersichtlich ist, daß die Herznerven für die Herztätigkeit tatsächlich eine durchgreifende Bedeutung haben, obgleich dies beim ruhenden oder sich nur wenig bewegenden Tiere nicht deutlich hervortritt, da hier keine großen Ansprüche an das Herz gestellt werden (Friedenthal).

1. Die hemmenden Herznerven. Diese wurden zuerst von den Gebrüdern Ernst Heinrich und Eduard Weber nachgewiesen (1845). Sie verlaufen im Stamme des Nervus vagus.

Wenn man an einem ruhig daliegenden Säugetier die beiden Vagi durchschneidet, so nimmt die Zahl der Herzschläge dadurch in hohem Grade zu. Reizt man nun den peripheren Stumpf des einen Vagus, so werden die Herzschläge seltener; bei genügender Stärke der Reizung hören sie vollständig auf, und das ganze Herz steht in der Diastole still.

Im Vagus finden sich also Nervenfasern, welche auf die Schlagfrequenz des Herzens hemmend wirken; sie befinden sich beständig in Tätigkeit (Vagustonus), und unter ihrem Einfluß schlägt das Herz weniger frequent, als es sonst tun würde.

Diese Wirkung des Vagus wird in erster Linie auf die zentralen Venen und die Vorhöfe ausgeübt. Dabei nimmt die Stärke ihrer Kontraktion immer ab, und es kann sogar eintreffen, daß dabei die Pulsfrequenz unverändert bleibt.

Man ist vielfach geneigt gewesen, die bei der Vagusreizung erscheinende Verlangsamung der Kammerkontraktionen einfach als die Folge der Vaguswirkung auf die Vorhöfe aufzufassen, und es ist sogar die Ansicht vertreten worden, daß der Vagus auf die Kammern gar keinen direkten Einfluß ausübe. Gegen diese Auffassung lassen sich indessen nicht ganz unwesentliche Bemerkungen machen, und was speziell das Säugetierherz betrifft, ist die rhythmische Fähigkeit der von den Vorhöfen isolierten Kammern so groß, daß erstere sehr gut stillstehen könnten, ohne daß die Kammern infolgedessen ihre Arbeit einzustellen brauchten.

Bei geringer Abnahme der Pulsfrequenz werden die Kontraktionen der Herzkammern größer als vorher. Dies beruht indessen nicht darauf, daß die Vagi einen stärkenden Einfluß auf die Kammern entfalten, sondern läßt sich lediglich darauf zurückführen, daß die bei der Vagusreizung stattfindende Verlängerung der Diastole den Kammern ermöglicht, sich mit mehr Blut als sonst zu füllen. Auch läßt die verlängerte Herzpause den Druck in den Arterien tiefer als sonst herabsinken, was seinerseits eine gewisse Abnahme des von der linken Kammer zu überwindenden Widerstandes zur Folge haben muß.

Bei stärkerer Reizung nimmt aber auch die Größe der einzelnen Kammerkontraktionen ab, und schließlich steht das ganze Herz in der Diastole still.

Betreffend die Natur der durch die hemmenden Nerven hervorgerufenen Veränderungen im Herzen können wir nichts bestimmtes sagen. Es liegt allerdings nahe anzunehmen, daß diese Nerven Vorgänge aufbauender, assimilatorischer Art bewirken sollten, und diese Auffassung ist auch von zahlreichen Autoren vertreten worden. Gegen dieselbe kann indessen geltend gemacht werden, daß das Herz von doppelseitig vagotomierten Hunden, welche monatelang nach der Operation am Leben blieben, bei

der Sektion keinerlei anatomische Veränderungen darbietet (Pawlow, Friedenthal).

2. **Die beschleunigenden Herznerven.** Sie wurden von v. Bezold und den Gebrüdern E. und M. Cyon entdeckt. Sie treten vom Rückenmark in die obersten Brustwurzeln aus, vereinigen sich mit dem Sympathicus und gehen zum Herzgeflecht. — Auch im Vagus finden sich neben den hemmenden einige beschleunigende Fasern.

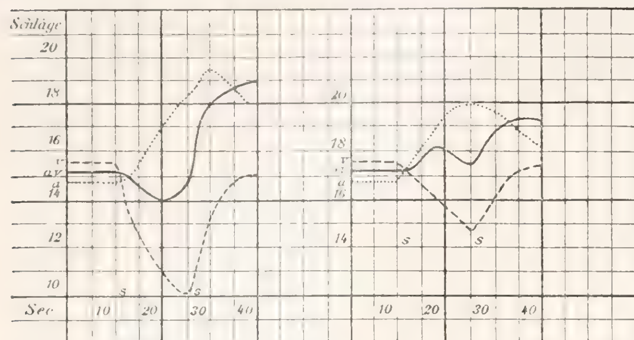


Fig. 18. Die Pulsfrequenz bei Reizung des Vagus (v), der beschleunigenden Herznerven (a) und aller beider Nerven (av), Die Reizung dauert in jedem Fall 15 Sek. (s—s). Nach Hunt.

Die Reizung dieser Nerven steigert mehr oder weniger die Pulsfrequenz, und zwar ist das dabei zu erhaltende Maximum von der vor der Reizung stattfindenden Pulsfrequenz ganz unabhängig (Baxt). Die Frequenzzunahme wird wesentlich durch Verkürzung der Diastole zustande gebracht.

Auch die beschleunigenden Herznerven scheinen tonisch erregt zu sein, wie daraus folgt, daß die Pulsfrequenz entschieden abnimmt, wenn diese Nerven nach vorgängiger Durchschneidung der Vagi zerstört werden.

Die beschleunigenden Nerven wirken sowohl auf die Vorhöfe wie auf die Kammern ein. Hierbei nimmt, wenigstens beim Hunde, der Umfang der Kontraktionen in den meisten Fällen zu. Es kann aber auch eintreffen, daß die Kontraktionsgröße bei unveränderter Frequenz ansteigt, und umgekehrt kann eine Beschleunigung ohne Zunahme der Kontraktionsgröße erscheinen.

Unter Umständen kann nicht allein bei gewissen Wirbellosen, sondern auch bei Säugetieren (H. E. Hering) das stillstehende Herz durch die beschleunigenden Herznerven zum Schlagen gebracht werden.

In bezug auf die gegenseitigen Beziehungen der hemmenden und der beschleunigenden Herznerven zeigt die Erfahrung, daß je nach der gegenseitigen Stärke der Reizung der eine oder der andere während der Reizung gewinnt, sowie daß bei geeigneter Reizstärke die Frequenz der Herzschläge sowie die Dauer ihrer einzelnen Phasen fast unverändert bleibt (Bayliss und Starling, O. Frank).

Dies bedeutet indessen nicht, daß sich die Wirkungen der beiden Nerven einfach algebraisch addieren, und man kann im Gegenteil bestimmt beweisen, daß dies nicht der Fall ist. Den hemmenden Herznerven gegenüber zeigen sich nämlich die beschleunigenden dadurch ausgezeichnet, daß ihre Erregung von einer ziemlich lange dauernden Nachwirkung begleitet ist. Nun begegnen wir nach gleichzeitiger Reizung der beiden Nerven, selbst wenn die hemmende Wirkung während der Reizung stark überwogen hat, in der Nachwirkung der für die beschleunigenden Nerven charakteristischen Frequenzsteigerung ganz deutlich (Fig. 18).

Daraus folgt, daß die beiden Arten von zentrifugalen Herznerven keine reinen Antagonisten darstellen können, sondern ihren Angriffspunkt an verschiedenen Orten des Herzens haben. Näheres darüber wissen wir zurzeit nicht.

3. **Die zentripetalen Herznerven und die Herzreflexe.** An der Kammerwand verlaufen zahlreiche Nervenfasern, welche bei Reizung ihrer zentralen Stümpfe reflektorisch den Blutdruck erhöhen oder senken, sowie die Herzfrequenz steigern oder vermindern. Durch diesen Nerven kann das Herz selbst Mechanismen erregen, durch welche, je nach dem augenblicklichen Bedarf, der Zustand des Kreislaufapparates in der einen oder anderen Richtung verändert wird (Wooldridge). Diese Nerven können auch Reflexe auf die Skelettmuskeln auslösen. Dagegen scheint das Herz keine Nerven zu besitzen, welche bewußte taktile Empfindungen vermitteln.

An der Wand der Aorta finden sich die peripheren Endverästelungen eines zentripetalen Nerven, des Nervus depressor, welcher für die reflektorische Regulation der Herztätigkeit von der größten Bedeutung ist (Ludwig und Cyon) und daher in diesem Zusammenhange besprochen werden mag, obgleich er eigentlich zu den zentripetalen Nerven der Arterien gehört (v. Tschermak).

Die physiologische Bedeutung des Depressors geht aus dem folgenden hervor. Bei stark zusammengezogenen Gefäßen im großen Kreislaufe und großer Frequenz der Herzschläge ist jede Systole der linken Kammer mit einer großen Anstrengung verbunden; bei zu langer Dauer dieses Zustandes würde das Herz gar leicht erschöpft werden

können. Dem wird indessen vorgebeugt, indem bei der starken Erweiterung der Aorta die in deren Wand befindlichen Endapparate des Depressors erregt und dadurch reflektorisch die Gefäße erweitert und die Herzschläge verlangsamt werden. Die Gefäßerweiterung setzt den Widerstand in den Gefäßen herab; dank der Verlangsamung der Herzfrequenz, die ja mit einer Verlängerung der Herzpause verbunden ist, bekommt das Herz Gelegenheit, etwas länger als sonst nach jeder Kontraktion auszuruhen. Alle beide Umstände wirken in derselben Richtung und bewahren das Herz vor Ueberanstrengung.

Wenn die Nervi depressores bei hohem arteriellen Druck durchschnitten werden und diese Regulation also plötzlich fortfällt, steigt der Blutdruck sofort noch weiter an (Pawlow).

Auch von einer großen Zahl anderer zentripetaler Nerven kann das Herz reflektorisch beeinflußt werden. In einigen Fällen erstrecken sich diese Reflexe auf die hemmenden Herznerven, in anderen werden dabei die beschleunigenden Herznerven angesprochen bezw. eine Beschleunigung durch Abnahme der stetigen Erregung der hemmenden Nerven zustande gebracht.

Die Tätigkeit der hemmenden Herznerven steht in erster Linie unter der Abhängigkeit eines im verlängerten Marke (Kopfmark) befindlichen Zentrums, welches teils durch das Blut erregt wird, teils unter dem Einfluß von allerlei reflektorischen Einwirkungen eine verstärkte oder verminderte Tätigkeit entfaltet.

Dasselbe Zentrum wird auch von den höheren Hirnteilen beeinflußt, und sogar durch Reizung gewisser Stellen der Großhirnrinde kann eine Verlangsamung der Herztätigkeit erreicht werden. Hierdurch erklärt sich zum Teil wenigstens die Erfahrung, daß die Herzschläge unter dem Einfluß von verschiedenen psychischen Zuständen verlangsamt werden können.

Das in diesen Fällen wirkende Moment stellt indessen nicht eine bewußte Willenshandlung dar, sondern liegt vielmehr in der Vorstellung an sich. Durch den Willen kann man nämlich keine direkte Hemmung der Herztätigkeit hervorrufen.

Dagegen kann man sich darin üben, die Herzfrequenz durch Erregung der beschleunigenden Herznerven willkürlich zu vermehren, ohne daß irgendwelche Vorstellungen die eigentlich wirksame Ursache dabei abgeben würden. Dies kommt indessen nur sehr selten vor, und in den allermeisten Fällen ist auch die unter dem Einfluß verschiedener psychischer Zustände auftretende Beschleunigung als Folge der Vorstellung an sich zu erachten (vgl. auch unter 4).

Ueber die Lage der Zentren der beschleunigenden Herznerven ist zurzeit noch nichts Sicheres bekannt.

4. Die Frequenz der Herzschläge. Unter der Einwirkung der zentrifugalen Herznerven kann die Frequenz der Herzschläge in weitem Umfange verändert werden. Als Normalzahl dafür ist die Schlagfrequenz bei möglichst vollständiger körperlicher Ruhe im nüchternen Zustande zu bezeichnen.

Auch unter solchen Umständen zeigen sich bei verschiedenen Individuen derselben Art und desselben Alters große Variationen, wie man z. B. beim erwachsenen, gesunden Menschen eine Pulsfrequenz zwischen 20 und 108 pro Minute beobachtet hat.

Bei den warmblütigen Tieren kann als allgemeine Regel aufgestellt werden, daß sich die Pulsfrequenz im großen und ganzen umgekehrt zur Körpergröße verhält.

Bei den kaltblütigen Tieren ist die Pulsfrequenz vor allem von der Temperatur der umgebenden Luft, mit der die Temperatur des Tieres in der Regel aufs nächste zusammenfällt, abhängig. Je höher die Temperatur ist, um so frequenter sind die Herzschläge.

Beim ruhenden, nüchternen Menschen variiert die mittlere Pulsfrequenz je nach dem Alter, der Körperlänge und dem Geschlecht. Sie ist im ersten Lebensjahre am größten mit einem Mittel von 134 pro Minute, sinkt dann allmählich herab, erreicht etwa im 20. Jahre ein Minimum von etwa 70 und verharrt dabei bis zum herannahenden Greisenalter, wo sie wieder etwas ansteigt. Bei gleichalten Individuen ist die mittlere Pulsfrequenz größer bei den kürzeren als bei den längeren Individuen. Bei gleichalten Männern und Frauen ist die mittlere Pulsfrequenz der letzteren die größere. Dies ist indessen wesentlich von der geringeren Körpergröße der Frau abhängig, denn beim Vergleich der Pulsfrequenz bei gleichalten und gleichlangen männlichen und weiblichen Individuen verwischt sich dieser Unterschied ziemlich vollständig.

Unter den Umständen, die auf die Pulsfrequenz einwirken, stehen Muskelbewegungen obenan, und man kann fast sagen, daß die Pulsfrequenz in direkter Proportion zu dem Umfang, der anstrengenden Beschaffenheit und der Stärke der Bewegung zunimmt.

Durch passive Bewegungen, durch Kneten der Muskeln sowie durch sehr starke Hautreizungen wird die Pulsfrequenz nicht in einem deutlich merkbaren Grade gesteigert. Auch die bei der Muskelarbeit auftretenden Veränderungen der Atmung genügen nicht, um die gleichzeitige Beschleunigung der Pulsfrequenz zu erklären. Ferner hat es

sich erwiesen, daß die bei der Muskelarbeit gebildeten Zersetzungsprodukte keinen größeren Einfluß auf die Pulsfrequenz ausüben.

Auf dem Wege der Ausschließung kommen wir daher zu dem Resultat, daß die betreffende Beschleunigung dadurch entstehen muß, daß von den höheren Teilen des Gehirns gleichzeitig mit dem Willensimpuls zur Muskelbewegung auch unwillkürliche Impulse nach den Zentren der Herznerven abgegeben werden, wodurch entweder die stetige Erregung der hemmenden Nerven herabgesetzt wird, oder auch die beschleunigenden Herznerven direkt erregt werden (Johansson, Aulo). Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der erstere Faktor der wichtigere ist.

Auch beim Säugetierherzen wird die Schlagfrequenz durch eine höhere Temperatur gesteigert; dadurch erklärt es sich, daß starke Bedeckung unter Vermehrung des Wärmegefühls die Pulsfrequenz erhöht, wie daß die Herabsetzung der Körpertemperatur eine Abnahme derselben hervorruft. Dementsprechend sinkt die Pulsfrequenz nach Trinken kalten Wassers; sie nimmt nach Genuß von warmem Essen zu.

Allerlei unangenehme Sensationen, wie das Gefühl von Brennen, Druck und Nausea im Magen, spannende Gefühle im Darm, körperlicher Schmerz usw. beschleunigen den Puls.

Auch Veränderungen im psychischen Zustande des Individuums verändern die Pulsfrequenz in der einen oder anderen Richtung, wie z. B. Aerger eine starke Verlangsamung hervorruft.

Die Pulsfrequenz ist also als sehr labil zu bezeichnen. Daraus erklärt sich unschwer, daß sie bei einem ruhenden Menschen von der einen Minute zur anderen nicht unwesentliche Variationen darbieten kann.

III. Die Strömung des Blutes in den Gefäßen.

A. Hydraulik des Blutes.

Die Aufgabe des Blutes, alle Körperteile mit Nahrung und Sauerstoff zu versehen, wird während dessen Strömung durch die Kapillaren realisiert, indem durch ihre dünne Wand vom Blute allerlei Substanzen in die umgebenden Gewebe übertreten, während zu gleicher Zeit die in den letzteren gebildeten Zersetzungsprodukte zum größten Teil durch die Kapillarwand hindurch in das Blut eintreten.

Zu den Kapillaren wird das Blut durch die Arterien geleitet, und die Stromstärke in jenen ist daher direkt von der Stromstärke in diesen abhängig. Um die Leistungen und die Effektivität des Kreislaufes kennen zu lernen, ist es daher in erster Linie notwendig, den Blutstrom in den Arterien und dessen unter verschiedenen Verhältnissen stattfindenden Variationen näher zu untersuchen.

Seinerseits steht der Blutstrom in den Arterien in einer außerordentlich großen Abhängigkeit von der Menge Blut, das dem Herzen zur Verfügung steht, welches wiederum von dem Blutstrom in den Venen abhängig ist.

So stehen alle Abschnitte des Kreislaufes in einer sehr nahen Abhängigkeit und Beziehung zueinander.

Die Hydraulik des Blutes hat die Blutbewegung in den Arterien, Kapillaren und Venen näher zu untersuchen. Wegen der wesentlichen Unterschiede, die sich trotz großer Aehnlichkeiten bei dem großen und kleinen Kreislauf vorfinden, ist es notwendig, den letzteren besonders für sich zu besprechen.

1. Der Blutstrom in den Arterien im allgemeinen. Die Arterienwand ist elastisch und enthält glatte Muskelfasern, welche sie in zirkularer Richtung umspinnen und also bei ihrer Zusammenziehung die Arterien mehr oder weniger verengen. Ueber die Bedeutung und die Leistungen dieser Muskeln vgl. **III B.**

Die Elastizität der Arterienwand ist in mehrerer Beziehung für den Blutstrom von Bedeutung. Dank derselben strömt das Blut in den Kapillaren in einem ununterbrochenen Strom, obgleich es durch die Tätigkeit des Herzens rhythmisch, intermittent in die Arterien hineingetrieben wird.

Dadurch, daß sich die Arterien in immer zahlreicheren Aesten zersplittern, wird der Gesamtquerschnitt des Arterienstammes größer, was an und für sich den Strömungswiderstand daselbst erniedrigen würde. Gleichzeitig wird aber auch die gesamte Wandfläche größer, wodurch wiederum der Widerstand erhöht wird. Das Gesamtresultat ist, daß in der Peripherie des Gefäßsystems, insbesondere in den kleinen und kleinsten Arterien und Venen sowie in den Kapillaren der Widerstand viel größer als in den zentralen Arterien ist.

Wenn Flüssigkeit in ein derartiges System von elastischen Röhren intermittent in einem gewissen Rhythmus hineingetrieben wird, kann die ganze Menge derselben während der Zeit des Einströmens nicht hinausfließen, sondern bleibt zum Teil im System stauen und dehnt durch ihren Druck die Gefäßwand aus. Wenn nun die Einströmung aufhört, übt die ausgedehnte und ausgespannte Wand auf die eingeschlossene Flüssigkeit einen Druck aus und treibt sie in der Richtung nach der Peripherie weiter. Bei zweckmäßiger Regulierung

des Rhythmus der Einströmung und der Menge der hineingetriebenen Flüssigkeit strömt diese trotz dem intermittenten Zufluß in einem stetigen Strom aus dem System heraus.

Dank dieser Einrichtung werden die zarten Wände der Kapillaren nie den starken Druckschwankungen, welche in den großen Arterien vorkommen, ausgesetzt.

Die Elastizität der Arterien hat ferner dadurch eine große Bedeutung, daß die Arbeit des Herzens wesentlich erleichtert wird.

Wenn nämlich die Gefäße ein System von starren Röhren darstellen würden, so müßte das Herz bei jeder Systole die gesamte Blutmenge um so viel verschieben, daß die herausgetriebene Blutmenge in der Gefäßhöhle Platz finden konnte. Bei elastischen Gefäßen braucht dies nicht stattzufinden, denn der aus dem Herzen herausgetriebenen Blutmenge wird wesentlich dadurch Platz bereitet, daß die zentralen Gefäße erweitert werden. Dabei wird die Herzarbeit wesentlich niedriger als im soeben gedachten Falle.

Schließlich spielt die Elastizität der Arterien als mitwirkender Faktor bei dem Arterienpuls eine große Rolle, denn ohne sie könnte im Gefäßsystem keine Wellenbewegung entstehen.

Die Wellenbewegung in einer elastischen Röhre kommt, wie E. H. Weber nachgewiesen hat, dadurch zustande, daß die darin hineingetriebene inkompressible Flüssigkeit die Röhre erweitert und also die elastische Wand spannt. Ihrerseits übt dann die gespannte Wand auf die eingeschlossene Flüssigkeit einen Druck aus, wodurch diese in der Röhre vorwärts getrieben wird und diese daselbst erweitert. Unter gegenseitiger Beteiligung der Flüssigkeit und der elastischen Wand pflanzt sich die Welle solcher Art immer weiter längs der Röhre fort und zwar mit einer Geschwindigkeit, die proportional der Quadratwurzel aus dem Elastizitätskoeffizienten und der Wanddicke der Röhre und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit und aus dem inneren Durchmesser der Röhre ist (Moens).

Eine Wellenbewegung, die sich in der Form einer Drucksenkung nach dem peripheren Ende der Röhre fortpflanzt, entsteht, wenn das eine Ende eines mit Wasser gefüllten und ausgedehnten elastischen Schlauches durch Entfernung von einem Quantum Wasser entspannt wird.

Die lebendige Kraft der Welle wird allmählich verbraucht, und in einem genügend langen Schlauch erlischt die Welle schließlich vollständig.

Wo dies nicht der Fall ist, erleidet die Welle am Ende der elastischen Röhre eine Reflexion, und zwar ist die reflektierte Welle gleichen Zeichens wie die primäre, wenn das Ende geschlossen ist, und entgegengesetzten Zeichens, wenn dieses offen ist.

Ferner tritt bei allen Diskontinuitäten der elastischen Röhre und insbesondere bei jeder Teilungsstelle eines aus mehreren miteinander verbundenen elastischen Röhren zusammengesetzten Systems eine Reflexion der Welle in der Regel auf, und zwar dringt dabei jede Welle, wo sie auch entstanden sein mag, in alle Aeste des Systems hinein.

In einem solchen System tritt bei einer Teilungsstelle nur dann keine Reflexion auf, wenn an der Stelle der Diskontinuität die Querschnitte sich in demselben Verhältnis ändern wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wellen (v. Kries).

Im arteriellen System finden sich alle Bedingungen für das Entstehen der primären und reflektierten Wellen vor, und die solcherart entstandenen Wellen können in der mannigfaltigsten Weise miteinander interferieren. Hierdurch entstehen zahlreiche verschiedene Formen der Wellenbewegung in den verschiedenen Arterien.

2. Druck und Geschwindigkeit des Blutes in den Arterien.

Die Art und Weise, wie der Blutdruck bei Versuchen an Tieren bestimmt wird, ist schon oben (II, A, 4) beschrieben worden. Beim Menschen mißt man im allgemeinen die Größe des Blutdruckes dadurch, daß man denjenigen auf die Haut angebrachten Druck feststellt, der gerade genügt, um den Blutstrom in der zu untersuchende Arterie aufzuheben. Hier wird also zunächst der maximale Druck erhalten. Um den während der Herzdiastole beim Menschen stattfindenden minimalen Druck kennen zu lernen, hat man verschiedene Versuchsanordnungen benutzt, die indessen nicht hier dargestellt werden können.

Zur Messung der in den Arterien strömenden Blutmenge hat man Apparate gebaut, welche in die Strombahn eingesetzt werden können, ohne den Blutstrom zu unterbrechen. Hierher gehört die Stromuhr von Ludwig, bei welcher das strömende Blut eine bekannte Menge einer anderen Flüssigkeit verdrängt; das hydrometrische Pendel von Vierordt, bei welcher die Stromstärke durch die Ausschläge eines in die Strombahn eingesetzten Pendels bestimmt wird; die Eichung des Stromes unter Anwendung der Pitotschen Röhren (Cybulsky, Frank) usw.

Der mittlere Blutdruck in der Aorta ist bei verschiedenen Säugetierarten nur in verhältnismäßig geringem Grade von der Größe des Tieres abhängig. Beim Pferde kann er auf etwa 150 bis 200 mm Hg, beim Hunde auf etwa 130 bis 150 mm Hg und beim Kaninchen auf 80 bis 120 mm Hg geschätzt werden.

Bei Menschen im Alter von 10 bis 40 Jahren

scheint der maximale Blutdruck durchschnittlich 100 bis 120 mm Hg und das Druckminimum während der Herzdiastole etwa 70 bis 80 mm Hg zu betragen. Der Druck in den Arterien der unteren Extremitäten stellt die Summe des tatsächlichen arteriellen Druckes und des entsprechenden hydrostatischen Druckes der Blutsäule dar.

Nach Poiseuille gilt für starre wagerechte Kapillaren, in welchen eine die Wand benetzende Flüssigkeit unter einem gewissen Druck strömt, folgende Formel für das in der Zeiteinheit hindurchfließende Volumen Q, wenn der Druck am Ende des Rohres Null ist:

$$Q = \pi r^4 p / 8 \eta l,$$

wo r den Radius und l die Länge der Röhre, p den am Anfang der Röhre herrschenden hydraulischen Druck und η die Konstante der inneren Reibung bezeichnen.

Bei einer kapillaren Röhre von konstanter Länge ist also die durchströmende Menge der Flüssigkeit proportional dem Druck und der vierten Potenz des Radius der Röhre und umgekehrt proportional der Länge der Röhre und der inneren Reibung, d. h. der Viskosität der Flüssigkeit.

Obgleich die Formel von Poiseuille schon deshalb nicht für das Gefäßsystem gelten kann, weil sie sich nur auf Kapillaren mit starrer Wand und nicht auf elastische Röhren von großem Querschnitt bezieht, und auch Versuche vorliegen, welche direkt beweisen, daß der Blutstrom in den Arterien komplizierterer Art ist als die durch die Poiseuillesche Formel ausgedrückte Bewegung, kann diese Formel jedenfalls als ein vorläufiger, aber nur annäherungsweise gültiger Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Widerstand, Druck und Stromvolumen, welcher im Kreislauf stattfindet, aufgefaßt werden.

Daraus folgt unmittelbar der wichtige Satz, daß ein Druck von einer und derselben Höhe je nach dem stattfindenden peripheren Widerstand bei einer sehr verschiedenen Größe der vom Herzen in der Zeiteinheit herausgetriebenen Blutmenge auftreten kann, und daß daher der Blutdruck an und für sich nie als Maßstab der Effektivität des Kreislaufes aufgefaßt werden darf.

Um die Strömung des Blutes im arteriellen System wirklich zu verstehen, ist es also notwendig, gleichzeitig die beiden Faktoren, durch welche sie charakterisiert wird, zu bestimmen.

Wenn der Widerstand in den Gefäßen unverändert bleibt, so sind natürlich alle Variationen im Zustande des Kreislaufes von Variationen bei der vom Herzen in der Zeiteinheit herausgetriebenen Blutmenge abhängig. Solche Variationen lassen sich am leichtesten durch Ausschaltung bezw. Reizung der Herznerven erzielen. Dabei wird, wie schon oben bemerkt, besonders leicht die Frequenz der Herzschläge verändert. Eine Frequenzveränderung bezeugt indessen nicht, daß die vom Herzen in der Minute herausgetriebene Blutmenge (das Minutenvolumen) in entsprechender Richtung verändert werden würde. Auch zeigt die Erfahrung, daß eine Beschleunigung der Herzschläge eine beträchtlichere Zunahme des Minutenvolumens und des arteriellen Blutdruckes nur dann hervorruft, wenn bei einem nicht zu niedrigen Widerstand in den Arterien sich in den zentralen Venen eine große Blutmenge vorfindet, die nur darauf wartet, im Herzen Platz zu bekommen.

Sonst trifft es ein, daß eine Beschleunigung der Herzschläge keine Vermehrung des Minutenvolumens und keine Drucksteigerung bewirkt, was sich leicht daraus erklärt, daß die Dauer der Diastole bei einer Beschleunigung der Herzschläge abnimmt, und also die Zeit, während welcher Blut in das Herz hineintritt, kürzer wird. Ist dann die Blutmenge in den zentralen Venen nur klein, so bekommt das Herz während der Diastole eine entsprechend kleinere Blutmenge, und trotz der Beschleunigung nimmt die in der Zeiteinheit herausgetriebene Blutmenge nicht zu.

Bei nicht zu starker Reizung der hemmenden Herznerven sinkt die Schlagfrequenz herab, und die Dauer der Diastole steigt an; während der Herzruhe hat die Kammer also die Gelegenheit, sich besser als sonst mit Blut zu füllen, und daher treibt es auch bei jeder Systole eine größere Blutmenge als sonst in die Aorta hinaus. Dadurch wird die Wirkung der Verlangsamung an und für sich in einem größeren oder geringeren Grade kompensiert, und dementsprechend sinkt der Blutdruck lange nicht proportional der Abnahme der Pulsfrequenz herab.

Bei Veränderungen des Widerstandes in den Arterien kann das Minutenvolumen des Herzens je nach der Größe der Widerstandsveränderung, der Leistungsfähigkeit des Herzens und der in den zentralen Venen vorhandenen Blutmenge unverändert bleiben oder zunehmen oder abnehmen.

Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen haben hierüber folgendes ergeben.

Wenn der Widerstand in der Gefäßbahn durch verstärkte Kontraktion der Ringmuskeln der peripheren Arterien, also durch Gefäßverengerung ansteigt, so wird das in den verengten Gefäßen enthaltene Blut durch die Kapillaren herzwärts getrieben, und dem Herzen wird infolgedessen eine größere Blutmenge als sonst zur Verfügung gestellt.

Ist dann die Vermehrung des Widerstandes nicht allzu groß, so vermag das Herz tatsächlich eine ebensogroße Blutmenge als vorher oder sogar eine noch größere in die Arterien hinauszutreiben; dabei steigt der Blutdruck natürlich an. Bei größerer Zunahme des Widerstandes vermag das Herz dagegen nicht mehr die gleiche Blutmenge wie früher herauszutreiben, und es kommt außerdem noch zu einer Blutstauung im Herzen. Dessenungeachtet steigt der Blutdruck mehr oder weniger an, indem die Abnahme des Minutenvolumens durch den erhöhten Widerstand in den Gefäßen überkompensiert wird. Bei stark kontrahierten Gefäßen, wie bei der Adrenalinvergiftung, genügt eine äußerst kleine Blutmenge, um den Druck auf einem sehr hohen Stand zu erhalten.

In dem Falle, daß der Widerstand wegen Erschlaffung der Gefäßmuskeln stark herabgesetzt ist und also eine bedeutende Gefäßerweiterung vorliegt, ist es dem Herzen nicht möglich, ein genügend großes Minutenvolumen herauszutreiben, um den Druck auf der früheren Höhe zu erhalten. Andererseits kann das Minutenvolumen dabei bedeutender sein, als bei einem größeren Widerstande, denn die Entleerung des Herzens erfolgt hier ja wesentlich leichter. Es kommt aber die dem Herzen zur Verfügung stehende Blutmenge auch hier in Betracht; ist diese zu gering, so wird es dem Herzen, trotz des verminderten Widerstandes, nicht möglich, das Minutenvolumen zu steigern.

Aus den vorliegenden Erfahrungen über das Minutenvolumen des Herzens und den arteriellen Blutdruck läßt sich ferner schließen, daß die in der Zeiteinheit aus dem Herzen herausgetriebene Blutmenge im allgemeinen ihr Maximum bei einem Gefäßwiderstand mittlerer Größe erreicht. In diesem Falle bleibt einerseits das Blut nicht, wie bei einem zu kleinen Widerstand, mehr oder weniger in den peripheren Gefäßen stauen, sondern fließt in starkem Strom nach dem Herzen, dem also in den zentralen Venen eine ziemlich große Blutmenge zur Verfügung steht, und andererseits bereitet es dem Herzen keine übermäßige Anstrengung, diese Blutmenge in die Arterien zu treiben, wie das bei großem Gefäßwiderstand der Fall ist.

Diesem maximalen Minutenvolumen entspricht ein arterieller Blutdruck von mittlerer Größe.

Der Widerstand in der Gefäßbahn ist indessen nicht allein von der Weite der peripheren Arterien, sondern auch von der zurzeit stattfindenden Viskosität des Blutes abhängig. Man kann diese z. B. durch Injektion von Wasser in die Gefäßhöhle vermindern: dabei steigt das Minutenvolumen des Herzens sehr erheblich an; zu gleicher Zeit verändert sich der Blutdruck nur wenig, er kann um wenige Millimeter zunehmen, oder konstant bleiben oder sogar abnehmen.

Wenn die Blutmenge des Körpers vermehrt wird, so wird eine größere Blutmenge in den zentralen Venen dem Herzen zur Verfügung gestellt und ihm ist es daher möglich, ein größeres Blutvolumen als sonst in der Zeiteinheit herauszutreiben.

Dies findet tatsächlich statt, wenn die Zunahme der Blutmenge nicht eine gewisse Grenze übersteigt; bei einer zu starken Füllung der Gefäßhöhle kann dagegen das Minutenvolumen, wegen Ueberbürdung des Herzens, sogar niedriger als vor der Vermehrung der Blutmenge werden.

In diesem Falle bleibt natürlich eine größere Blutmenge als sonst nach Ende der Systole in den Herzkammern stauen. Aber auch wenn das herausgetriebene Blutvolumen dem normalen gegenüber zugenommen hat, kann es eintreffen, daß eine Blutstauung im Herzen erscheint und allmählich immer größer wird.

Das Herz vermag also nur eine Blutmenge, die nicht zu groß ist, zu bewältigen. Daraus erklärt es sich auch, daß der Blutdruck bei vermehrter Blutmenge die bei normaler Blutfülle und genügend stark zusammengezogenen Gefäßen erreichbare Höhe nicht übersteigt.

Hierzu trägt übrigens auch der Umstand bei, daß sich die peripheren Gefäße bei einer abnorm großen Blutfülle in entsprechendem Grade erweitern und solcher Art den Widerstand vermindern sowie die Entleerung des Herzens erleichtern.

Uebrigens suchen die Kreislauforgane die Gefäßhöhle tunlichst von dem Uebermaß an Flüssigkeit zu befreien; zu diesem Zwecke tritt in den Kapillaren eine starke Transsudation ein, und wenigstens die Nieren sowie die Schleimhaut des Darmes werden in stark erhöhte sekretorische Tätigkeit versetzt.

Nach einem Blutverlust treten entgegengesetzte Vorgänge ein: die Gefäße ziehen sich stark zusammen, das Herz entleert sich so vollständig wie möglich, die Nieren und die übrigen Drüsen hören mit ihrer Absonderung auf und aus den Geweben findet ein vermehrter Uebergang von Flüssigkeit in die Gefäßhöhle statt.

Um beim Menschen die pro Minute vom Herzen herausgetriebene Blutmenge zu bestimmen, kann man natürlich nur indirekte Methoden benutzen. Eine solche, die ursprünglich von Fick vorgeschlagen und von Gréhant versucht wurde, hat in der letzten Zeit bei den Arbeiten von Bornstein, Zuntz, Krogh und Linhard, Müller, wie es scheint, sehr zuverlässige

Resultate ergeben. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man die während einer gewissen Zeit (höchstens 30 Sekunden) vom Blute bei dessen Strömung durch die Lungen durch alleinige physikalische Absorption aufgenommene Menge eines Gases bestimmt. Bei bekanntem Absorptionskoeffizienten dieses Gases (Stickoxydul) im Blut läßt sich aus der absorbierten Menge desselben die Menge der gleichzeitig durch die Lungen strömenden Blutes und also auch, unter Bezugnahme auf die Pulsfrequenz, die bei jeder Herzsystole herausgetriebene Blutmenge berechnen.

Nach dieser Methode hat man die minutliche Blutmenge beim ruhenden erwachsenen Menschen gleich 2,8 bis 8,7 l und das Schlagvolumen gleich 40 bis 100 ccm gefunden. Vor allem durch körperliche Arbeit wird diese Blutmenge in einem sehr bedeutenden Grade gesteigert.

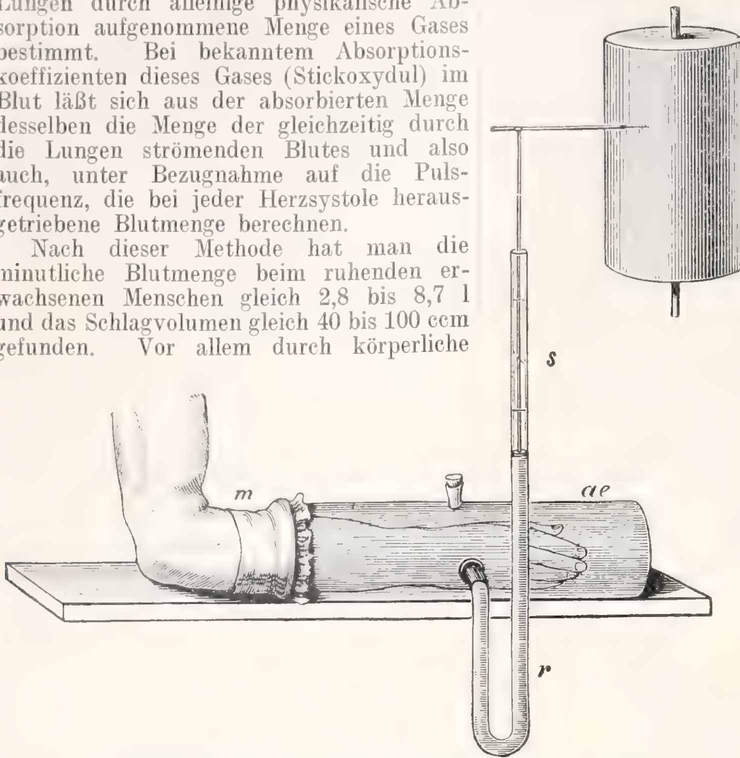


Fig. 19. Plethysmograph. ae der Zylinder; m Kautschukmanschette zum Verschluß; rs registierendes Manometer. Nach Fick.

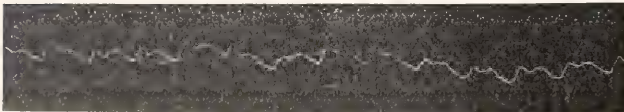


Fig. 20. Plethysmogramm. Von links nach rechts zu lesen.

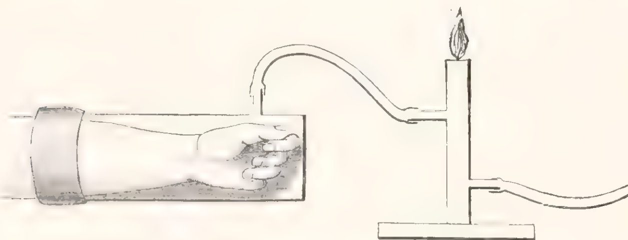


Fig. 21. Tachograph. Nach v. Kries.

Die Menge des durch ein peripheres Organ strömenden Blutes wird in relativen Zahlen durch den zuerst von Fick benutzten Plethysmographen bestimmt; solche Bestimmungen lassen sich auch beim Menschen ausführen.

Zu diesem Zwecke bringt man das zu untersuchende Organ, z. B. den Unterarm (Fig. 19) in einen Glaszylinder, der mit Wasser gefüllt und durch eine Gummimanschette verschlossen ist. Der Zylinder steht mit irgendeinem registrierenden Apparat, z. B. einem Wassermanometer in Verbindung. Dieser registriert nun alle Veränderungen der Blutfülle im Unterarm, und an der Kurve lassen sich selbst die bei jedem Herzschlag erscheinenden Variationen deutlich erkennen (Fig. 20).

Ein Anstieg der Kurve zeigt, daß der Zufluß von Blut in den Arterien größer ist als die Abfuhr in den Venen; beim horizontalen Verlauf der Kurve halten sich alle beide im Gleichgewicht, und wenn die Kurve herabsinkt, ist die Abfuhr größer als die Zufuhr.

Da die Volumenveränderungen des Armes um so schneller eintreten, je schneller das Blut in die zuführenden Arterien hineinströmt, kann man aus der Steilheit der Variationen in der plethysmographischen Kurve die Kurve der Blutgeschwindigkeit in der entsprechenden Arterie herleiten. Auch dabei können indessen keine absoluten Werte erhalten werden.

v. Kries hat eine Methode ersonnen, welche gestattet, die Veränderungen der Geschwindigkeit direkt zu registrieren. Zu diesem Zwecke schließt er den Unterarm der Versuchsperson in einen gewöhnlichen, aber mit Luft gefüllten Plethysmographen ein (Fig. 21). Der Hohlraum desselben steht durch einen Schlauch mit einem Gasbrenner in Verbindung; die Gaszufuhr findet durch den Schlauch rechts statt. Bei Zunahme des Armvolumens wird Luft aus dem Plethysmographen in den Brenner hinausgetrieben, und

die Gasflamme schießt augenblicklich empor, um sich sodann wieder auf die frühere Höhe einzustellen (Fig. 22). Ist die Oeffnung des Brenners weit genug, so ist die Höhe, auf welche die Flamme emporschießt, nur von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher die Luft aus dem Plethysmographen entweicht, d. h. von der Stromgeschwindigkeit der zuführenden Arterie, die indessen auch hier nicht in einem absoluten Maß angegeben werden kann.

3. Der Arterienpuls. Die durch die Herzsystole in den Arterien hervorgerufene Wellenbewegung pflanzt sich von der Aortawurzel bis zu Arterien verhältnismäßig kleinen Kalibers fort und erlischt schließlich, so daß sie nur in Ausnahmefällen, bei stark erweiterten Arterien, noch in den Kapillaren auftritt.

Während dieser Fortpflanzung wird die Form der Pulswelle in einem sehr erheblichen Grade verändert, und es ist daher angezeigt, den Puls in den zentralen und in den peripheren Arterien gesondert für sich zu erörtern.

Unsere Kenntnisse vom zentralen Puls sind vor allem den Arbeiten von O. Frank zu verdanken. Nach der Oeffnung der Aortaklappen, sogleich nach e (Fig. 23A), steigt der Druck sehr steil an, zeigt im Verlauf des aufsteigenden Schenkels eine kleine Anfangsschwingung a, die kein Kunstprodukt darstellt, sondern einer Eigenschwingung im Gefäßsystem entspricht; danach erhebt sich der Druck noch weiter und zeigt ein der Abszisse mehr oder weniger genau paralleles Plateau, bis er bei b steil herabsinkt (die Inzisur). Das Herabsinken des Druckes wird nach kurzer Zeit unterbrochen, und es stellt sich eine neue Schwingung c (die Nachschwingung) dar, nach welcher der Druck langsam zum Minimum abnimmt. Die Inzisur ist durch eine Rückströmung des Blutes nach dem Herzen bedingt, und der danach folgende Anstieg wird durch das Anprallen der Blutsäule gegen die geschlossenen Seminularklappen verursacht.

Auch beim Menschen hat man, wie aus der Figur 23B ersichtlich, den gleichen Verlauf bei der Pulswelle der Aorta in einem Krankheitsfalle, wo ein großer Teil der vorderen Brustwand wegen eines Osteosarkoms entfernt worden war, nachgewiesen.

Vor dem steilen Anstieg des Druckes sind in der Kurve des Aortapulses noch zwei Erhebungen bemerkbar. Die erste, längere und seichtere d ist von der durch die Vorhofskontraktion hervorgerufenen Drucksteigerung in der Kammer bedingt, indem nämlich dabei die Semilunarklappen etwas in die Aorta gedrückt werden. Die andere entspricht der Anspannungszeit der Herzkammer, denn auch hier macht sich die Drucksteigerung im Herzen durch die Semilunarklappen hindurch in die Aorta geltend.

Uebrigens bietet die Pulskurve in der Aorta verschiedene Variationen dar, wie aus den in Figur 11 gleichzeitig mit den Kurven des intrakardialen Druckes aufgenommenen Aortapulskurven ersichtlich ist.

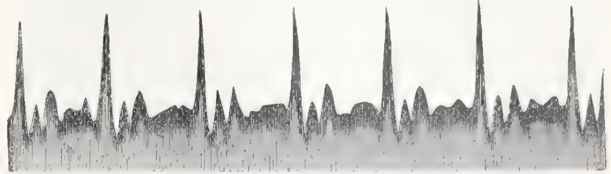


Fig. 22. Tachogramm. Von links nach rechts zu lesen. Nach v. Kries.

Diese verschiedenen Formen hängen vor allem mit dem augenblicklich stattfindenden Widerstand in den Arterien zusammen. Wenn dieser groß ist, so tritt die hier als typisch geschilderte Form zum Vorschein. Bei kleinem Widerstand steigt der Druck ununterbrochen bis zum Maximum an, und die Anfangsschwingung erscheint erst nach erreichtem Maximum. Wenn der Widerstand sehr klein ist, tritt die Nachschwingung erst ganz nahe der Abszisse und nicht am Anfang des absteigenden Schenkels auf.

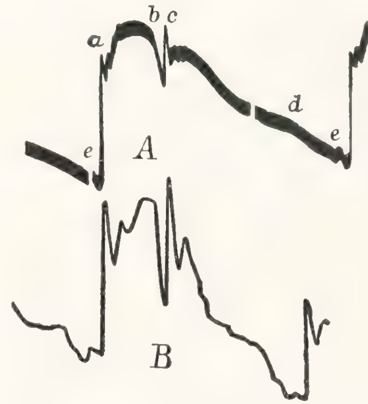


Fig. 23. A. Die Druckschwankungen in der Aorta des Hundes. Nach O. Frank. B. Die Pulskurve der Aorta (?Pulmonalis) des Menschen. Vgl. auch Fig. 10 und 11.

Beim Menschen findet sich die für den zentralen Puls charakteristische Form unter Umständen wenigstens noch in der Aorta carotis und Aorta axillaris vor.

Die Kurve des Aortadruckes wird von

einer Wellenreflexion kaum beeinflußt: nach Frank kommt nämlich hier nur eine von der Verzweigungsstelle der Aorta in die beiden Iliacae entstehende rückläufige Welle in Betracht.

Dagegen ist aller Wahrscheinlichkeit nach das von der Form des zentralen Pulses so abweichende Aussehen des peripheren

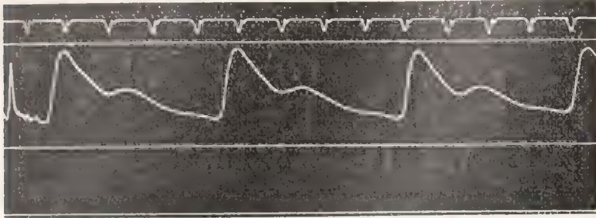


Fig. 24. Puls des A. radialis des Menschen, mit Frank-Petters Sphygmographen aufgezeichnet. Von links nach rechts zu lesen.

Pulses in einem wesentlichen Grade von der Wellenreflexion in der betreffenden Arterie selbst oder in anderen, näher oder ferner liegenden Arterien bedingt.

Der periphere Puls wird in der Regel durch einen direkten Pulszeichner (Sphygmographen) registriert. Dieses Instrument wurde in anwendbarer Form zuerst von Marey angegeben und ist dann an der Hand der theoretischen Untersuchungen von O. Frank durch ihn und Petter wesentlich verbessert worden. Eine Stahlfeder übt mittels einer Pelote auf die zu untersuchende Arterie (gewöhnlich die A. radialis) einen gewissen, nicht zu geringen Druck aus und nimmt also die durch die Veränderungen des Blutdruckes hervorgerufenen Bewegungen der Arterie auf; diese werden dann auf einen Hebel übertragen, welcher die Oszillationen der Feder in vergrößertem Maßstabe auf eine von einem kleinen Uhrwerk bewegte Schreibfläche registriert.

Auch kann man unter Anwendung der Methode mittels Lufttransport die Pulskurve dadurch registrieren, daß man an der Stelle, von wo die Pulskurve aufgenommen werden soll, einen Kautschukballon befestigt und ihn mit einer Schreibkapsel verbindet.

Figur 24 stellt die Kurve des Pulses in der A. radialis des Menschen dar. Von allen Diskontinuitäten, die der Kurve des zentralen Pulses eigen sind, ist hier nur noch eine einzige, die dikrote Erhebung am absteigenden Schenkel zurückgeblieben.

Die Ursache dieser Vereinfachung der Kurve liegt zum Teil darin, daß die schwachen Wellen d, e und a während der Fortpflanzung des Pulses allmählich erlöschen (vgl. Fig. 23).

Dies genügt indessen nicht, um das Verschwinden des Plateaus zu erklären, und auch die Dikrotie bietet in ihrem Verhalten Eigentümlichkeiten dar, welche nicht ohne weiteres aus der Inzisur und der Nachschwingung hergeleitet werden können.

Hier müssen also Wellenreflexionen an der Peripherie im Spiele sein; eine vollständige Deutung und Erklärung der Kurve des peripheren Pulses steht indessen noch aus.

In bezug auf die Dikrotie ist folgendes zu bemerken. Sie stellt eine zentrifugallaufende Welle dar, die ihren Ursprung in der Aortawurzel hat, und muß, soviel es sich zurzeit übersehen läßt, mit der Inzisur und der Nachschwingung des zentralen Pulses in nahem Zusammenhang stehen. Nach der von Marey u. a. vertretenen Ansicht würde sie in der Tat dadurch verursacht werden, daß das nach Aufhören der Kammersystole zurückweichende Blut gegen die schon vorher geschlossenen Seminularklappen stößt und dadurch die dikrotische, zentrifugal verlaufende positive Welle verursacht.

Eine andere theoretische Ansicht (v. Kries, v. Frey) erklärt die Dikrotie folgendermaßen. Die primäre Pulswelle wird an der Peripherie des arteriellen Systems ohne Zeichenwechsel reflektiert. In allen Arteriengebieten entstehen solche Wellen und treten in alle Aeste des arteriellen Systems, also auch in die Aorta hinein. Vereinigt schlagen diese Wellen gegen die geschlossenen Seminularklappen und werden von diesen, ganz wie dies nach der vorher erwähnten Annahme der Fall ist, zum zweiten Male reflektiert.

Die Geschwindigkeit der Pulswelle beträgt beim gesunden erwachsenen Menschen etwa 7 bis 10 m pro Sekunde und ist also viel größer als die translatorische Geschwindigkeit des Blutstromes, die in den großen Arterien nur etwa 0,5 m beträgt. Da die Geschwindigkeit der Wellenbewegung in einem elastischen Rohr unter anderem von dem Elastizitätskoeffizienten der Schlauchwand abhängig ist, und der Elastizitätskoeffizient der Arterien immer mehr ansteigt, je größer der Blutdruck ist, so muß auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Pulswelle mit dem arteriellen Blutdruck steigen und sinken. Bei älteren Individuen, wo die Arterien immer starrer werden und also ihr Elastizitätskoeffizient immer größer wird, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Pulses in der Regel größer als bei jüngeren Individuen.

Nach dem hier Ausgeführten findet die Bewegung des Blutes in den Arterien teils durch Wellenbewegung, teils durch Strömung statt. Wenn das Gefäßsystem nirgends verengt wäre, so würde, wie E. H. Weber hervorgehoben hat, jede positive Welle

mit einer großen Geschwindigkeit das ganze System durchlaufen und das Blut würde demnach, bevor noch eine neue Kammersystole erfolgt, sich im ganzen System ins Gleichgewicht setzen.

Wegen des Widerstandes in der Peripherie des arteriellen Systems verhält sich die Sache indessen wesentlich anders. Das Blut kann nicht so schnell hindurchdringen, wie dies zur Fortpflanzung der positiven Welle erforderlich wäre. Durch Wiederholung der periodischen Herzkontraktionen entsteht daher in den Arterien eine Anhäufung des Blutes, die so lange zunimmt, bis die Druckdifferenz zwischen Arterien und Venen genügend groß wird, um von einer Herzsystole zur anderen die gleiche Blutmenge durch die Kapillaren zu treiben, als vom Herzen in die Arterien hineingetrieben worden ist.

Daraus erklärt sich auch, daß das Blut nach Aufhören der Herzkontraktionen noch eine Zeitlang von den Arterien nach den Venen hin strömt.

4. Der Blutstrom in den Kapillaren. Die Kapillaren bestehen aus einer einfachen Schicht von Zellen, denen außen vielverästelte Zellen aufliegen (Fig. 25). Diese sind

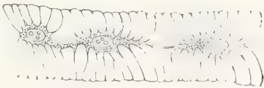


Fig. 25. Verästelte, die Kapillarwand umklammernde kontraktile Zellen aus der Membrana hyaloidea des Frosches. Nach Rouget.

kontraktil und können unter Umständen durch ihre Zusammenziehung das Lumen der Kapillaren vollständig aufheben (Rouget, S. Mayer, Steinach und Kahn). Die Kapillaren vermögen also bei der Regulation des Blutstromes selbständig teilzunehmen.

Wie schon oben bemerkt, ist der Strom in den Kapillaren kontinuierlich. Dabei bewegen sich die roten Blutkörperchen in der Mitte der Strombahn, während das Plasma an der Wand der Kapillaren strömt, wenn ihre Lichtung nicht so klein ist, daß sie von den roten Blutkörperchen ganz erfüllt ist. In der Wandschicht befinden sich auch die farblosen Blutkörperchen.

Die Länge der Kapillaren beträgt etwa 0,5 bis 0,7 mm, der Radius etwa 0,0045 mm. Es finden aber hier sehr große Variationen statt.

Im Parenchym der Organe bilden die Kapillaren Netzwerke von sehr verschiedenem Aussehen und sehr verschiedener Dichte. Je umfangreicher der Stoffwechsel in einem Organ ist bezw. je intensiver die in ihm stattfindenden chemischen Vorgänge sind, um so reichlicher ausgebildet ist auch sein Kapillarnetz. Die Form der Kapillarnetze paßt sich im allgemeinen der Form des entsprechenden Organs nahe an; sie ist also bei den quergestreiften Muskeln langgestreckt, bei den Drüsen mehr oder weniger einem Knäuel ähnlich usw.

Am mikroskopischen Bilde kann man die Geschwindigkeit des Blutstromes in den Kapillaren messen, indem man die Zeit bestimmt, welche ein rotes Blutkörperchen nötig hat, um zwischen bestimmten Strichen einer Mikrometerskala zu passieren. Diese Zeit variiert unter verschiedenen Umständen wahrscheinlich nicht unerheblich; als Durchschnittszahl für die Stromgeschwindigkeit in den Kapillaren wird im allgemeinen 0,5 bis 0,8 mm pro Sekunde angegeben.

Der Blutdruck in den Kapillaren wird durch die Größe desjenigen Druckes angegeben, welche von außen auf die Kapillaren einwirkend gerade genügt, um sie zusammenzupressen (N. v. Kries). Derselbe beträgt, wenn die Wirkung des hydrostatischen Druckes der Blutsäule ausgeschlossen wird, also bei Kapillaren im Niveau des Herzens beim Menschen nach Lombard etwa 15 bis 25 mm Hg, d. h. $^1/_8$ bis $^1/_5$ des Aortadruckes.

Man hat sich vielfach vorgestellt, daß die Kapillaren den Ort des stärksten Widerstandes darstellten. Aus den Berechnungen von B. Levy folgt indessen, daß im Maximum nur etwa der 11. Teil der ganzen Triebkraft des Blutes für die eigentlichen Kapillaren verbraucht wird. Der Hauptwiderstand dürfte sich daher zentralwärts von ihnen in den kleineren und kleinsten Arterien vorfinden.

Eine wichtige Stütze gewinnt diese Auffassung dadurch, daß die Kapillaren nirgends trichterförmig, mit der weiten Oeffnung gegen die Arterien gerichtet erscheinen, wie dies doch der Fall sein müßte, wenn der Widerstand in ihnen sehr groß und also der Druck am Anfang einer Kapillare viel erheblicher als an deren Ende wäre.

5. Der Blutstrom in den Venen. Die Kapillaren gehen in die kleinsten Venen über; diese vereinigen sich zu größeren Stämmen, welche durch Aufnahme von anderen Venen immer mehr an Weite zunehmen, bis endlich das Blut durch die zwei Hohlvenen in den rechten Vorhof hineinströmt.

Die Kraft, welche das Blut in den Venen nach dem Herzen treibt, ist natürlich die Kontraktionen der linken Herzkammer. Indessen wird der Blutstrom in den Venen auch durch einige akzessorische Mechanismen unterstützt, unter denen die in der Brusthöhle vorhandenen schon oben (**II A 6**) besprochen worden sind.

Es erübrigt, die peripheren Mechanismen

zu erörtern, welche den Blutstrom in den Venen erleichtern.

Diese sind unter der Mitwirkung von den Venenklappen tätig. Letztere stellen kleine halbmondförmige Duplikaturen der inneren Venenwand dar und sind so angeordnet, daß sie sich in der Richtung nach dem Herzen öffnen, die Strömung des Blutes in der entgegengesetzten Richtung aber verhindern. In der Regel stehen zwei solche Klappen einander gegenüber (vgl. Fig. 26).

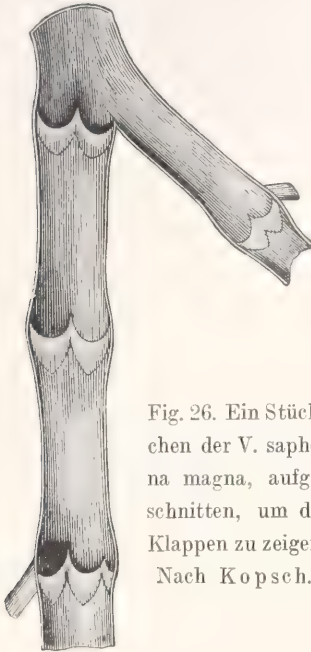


Fig. 26. Ein Stückchen der V. saphena magna, aufgeschnitten, um die Klappen zu zeigen. Nach Kopsch.

Wenn eine gefüllte Vene einem Druck von außen ausgesetzt wird, so weicht das in ihr befindliche Blut natürlich aus: wegen der Klappen kann es dabei nicht peripherwärts nach den Kapillaren hin strömen, sondern muß in der richtigen Richtung nach dem Herzen fließen.

Dauert der betreffende Druck länger fort, so bildet er natürlich ein Hindernis für die weitere Blutströmung in der Vene. Ein intermittenter Druck ist aber für diese immer günstig, und ein solcher findet bei allen unseren Muskelbewegungen statt, denn diese sind ja unter normalen Umständen nie krampfhaft, sondern bei jeder Körperbewegung wechseln Verkürzung und Erschlaffung stetig miteinander.

Hierbei scheint auch die Entleerung der Hautvenen begünstigt zu werden, indem das Blut aus ihnen in die bei der Muskelkontraktion entleerten tiefen Venen hineinströmt, wenn diese nach Ende der Kontraktion wieder frei werden (Rancken).

Bei gewissen Tieren, wie den Fledermäusen, tragen die Venen durch eigene, rhythmische Bewegungen ihrer Muskulatur zu der weiteren Beförderung des Blutes nach dem Herzen hin bei.

Die Triebkraft, welche das Blut noch besitzt, nachdem es die kleinsten Arterien und die Kapillaren passiert hat, ist nur noch verhältnismäßig gering und wird zum großen Teil bei der Strömung durch die kleinsten Venen weiter verbraucht. Auf Grund dessen ist der Druck in den größeren Venen nur sehr niedrig — bei 55 herzgesunden Menschen variierte er in der Vene des Ellbogens zwischen 2 und 9 mm Hg; wegen der in der Brusthöhle stattfindenden Ansaugung ist der Druck in den großen Venen am Eingang des Brustkastens sogar negativ. Nach Eröffnung der Brusthöhle wird natürlich der Druck in allen Venen positiv (vgl. II A 6).

Damit keine Störungen im Kreislauf auftreten mögen, muß in der Zeiteinheit ebensoviel Blut durch die Venen als in den entsprechenden Arterien strömen. Da die Lichtung der Venen größer ist als die der entsprechenden Arterien, ist die lineare Stromgeschwindigkeit bei jenen kleiner als bei diesen.

In den zentralen Venen werden auch pulsatorische Schwankungen beobachtet; diese sind durch die Kontraktion des rechten Vorhofes hervorgerufen.

Es kann eintreffen, daß sich eine zu große Blutmenge in den zentralen Venen ansammelt, und daß die rechte Herzkammer nicht vermag, in entsprechendem Grade Blut in den Lungenkreislauf hinauszutreiben. Selber schwillt sie dabei an, kann sich aber bei unversehrtem Herzbeutel nicht mehr erweitern, als dieser es gestattet. Unter solchen Umständen sammelt sich das Blut in der Leber, welche wie ein Schwamm eine beträchtliche Blutmenge in sich aufnimmt, wie u. a. aus Stolnikows Erfahrung hervorgeht, daß das Herz nach Exstirpation der Leber bei einem Tiere, an welchem eine Verbindung der Pfortader mit der unteren Hohlvene vorher angelegt worden ist, nach dem Tode im höchsten Grade dilatiert ist und die zentralen Venen strotzend mit Blut gefüllt sind.

6. Der Lungenkreislauf. Bei den warmblütigen Tieren wird die gesamte Blutmenge zwecks Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe durch die Lungen getrieben und hat dabei die Lungenarterie, die Lungenkapillaren und die Lungenvenen zu passieren.

Im großen und ganzen gelten für den Lungenkreislauf dieselben Gesetze wie für den großen Kreislauf. Die durch die Atembewegungen hervorgerufenen Variationen in der Blutzufuhr nach dem rechten Herzen sowie in

der Weite der Lungengefäße bedingen indessen beim Lungenkreislauf einige Eigentümlichkeiten, welche eine nähere Besprechung desselben notwendig machen.

Der Widerstand in dem Lungengefäße ist verhältnismäßig sehr gering, wie am deutlichsten daraus hervorgeht, daß der Druck in der rechten Kammer und in der Lungenarterie, trotz dem gleichen Minutenvolumen, viel geringer ist als in der Aorta; in der Lungenarterie beträgt der mittlere Blutdruck nämlich nur etwa 20 bis 28 mm Hg beim Hunde und 18 mm Hg bei der Katze. Beim natürlich atmenden Hunde ist der Umfang der Druckvariation bei einem einzelnen Herzschlage gleich etwa 21 mm Hg.

Im Gegensatz zu dem Verhalten beim großen Kreislaufe kommen bedeutendere Druckvariationen im Lungenkreislauf unter normalen Bedingungen kaum vor. Auf Grund dessen ist es nicht möglich, eine bestimmte Verhältniszahl zwischen dem Druck im kleinen und großen Kreislauf aufzustellen, und man kann in einem und demselben Versuche Zahlen wie 1:12,8 und 1:2,6 beobachten.

Der geringe Widerstand in dem Lungenkreislauf geht auch daraus hervor, daß man, wie Lichtheim zuerst nachwies, die Hälfte der Lungenstrombahn ausschalten kann, ohne daß der Blutdruck im großen Kreislauf herabsinkt, und ohne daß die Menge des durch den kleinen Kreislauf strömenden Blutes in nennenswertem Grade abnimmt. Auch erleidet der respiratorische Gasaustausch nach der Ausschaltung der einen Lunge keine in Betracht kommende Abnahme (Hellin, Kaninchen; Benedict und Carpenter, Mensch).

In naher Uebereinstimmung damit passiert eine in die Vena jugularis injizierte, körperfremde Flüssigkeit in der überaus kurzen Zeit von 3 bis 4 Sekunden den kleinen Kreislauf (Stewart), und in etwa derselben Zeit stellt sich der normale Druck in der Aorta wieder ein, wenn die Lungen freigegeben werden, nachdem der Blutstrom in ihnen durch Aufblasen unter einem starken positiven Druck eine Zeitlang unterbrochen gewesen ist.

Um nach Ausschaltung der einen Lunge den Kreislauf im früheren Zustande zu unterhalten, muß jedenfalls die rechte Herzkammer eine größere Arbeit als vorher leisten. Dies findet seinen Ausdruck darin, daß an Tieren, welche nach der Ausschaltung der einen Lunge eine längere Zeit am Leben blieben, eine Hypertrophie der rechten Kammer nachgewiesen worden ist (Hellin, Möllgaard).

Bei der natürlichen Atmung verändert sich die Weite der Lungengefäße während der verschiedenen Phasen, und zwar nimmt sie bei der Inspiration zu und bei der Exspiration ab; dabei variiert der Stromwiderstand natürlich in entgegengesetzter Richtung.

Während der Inspirationsbewegung findet ferner, wie schon oben bemerkt, eine direkte Ansaugung von Blut aus den extrathorakalen Venen in die intrathorakalen Venen und in den rechten Vorhof statt, d. h. das rechte Herz wird bei der Inspiration reichlicher gespeist als während der Exspiration.

Diese Umstände müssen ihrerseits auf die Speisung des linken Herzens einwirken. Bei der reichlicheren Blutzufuhr zum rechten Herzen und der gleichzeitigen Abnahme des Stromwiderstandes in den Lungengefäßen bekommt das linke Herz mehr Blut und kann daher seinerseits mehr Blut in die Aorta hinaustreiben. Infolgedessen wird der Druck dort ansteigen müssen.

Indessen dauert es eine gewisse, wenn auch nur kurze Zeit, bis sich die vermehrte Blutzufuhr zum rechten Herzen beim linken geltend machen kann. Es entsteht also eine zeitliche Verschiebung zwischen dem Beginn der Inspiration und dem Anfang der Drucksteigerung in der Aorta.

Bei schnell atmenden Tieren, wie dem Kaninchen, steigt daher der Aortadruck erst nach Schluß der Inspiration, also während der Exspiration an. Beim langsamer atmenden Hunde tritt das Druckminimum am Anfang der Inspiration ein; der Druck erhöht sich dann während des weiteren Verlaufes der Inspiration, erreicht sein Maximum am Anfang der Exspiration und sinkt endlich wieder herab (Fig. 27).



Fig. 27. Die respiratorischen Variationen des Aortadruckes bei natürlicher Atmung beim Hunde. I Inspiration; E Exspiration. Von rechts nach links zu lesen. Nach de Jager.

Bei oberflächlicher und ziemlich schneller Atmung machen sich überhaupt keine respiratorischen Einwirkungen auf den Blutdruck geltend.

Als beitragende Ursachen zu den respiratorischen Variationen des Blutdruckes sind noch die besonders beim Hunde auftretenden Variationen der Herzfrequenz und der Gefäßkontraktion zu erwähnen. Infolge einer Vagusreizung wird nämlich der Puls während der Exspiration verlangsamt, und wegen einer Reizung des Gefäßnervenzentrums nimmt die Kontraktion der Gefäßmuskulatur im großen Kreislauf während der Exspiration zu.

Im Vergleich mit den oben besprochenen mechanischen Einwirkungen spielen indessen diese nervösen Einflüsse auf die respiratorischen Variationen des Druckes im großen Kreislauf nur eine verhältnismäßig geringere Rolle.

B. Die Innervation der Gefäße.

Im Jahre 1727 beobachtete Pourfour du Petit, daß die Bindehaut des Auges nach Durchtrennung des Halssympathicus errötete, und im Laufe der Zeit wurden auch von anderen Autoren entsprechende Angaben gemacht. Sie wurden aber gar zu wenig berücksichtigt, und erst durch die Arbeiten von Claude Bernard (1851) und Brown-Séquard (1852) ward das Vorhandensein von gefäßverengenden Nerven, d. h. von Nerven, welche die zirkularen Muskelfasern der Arterien erregen, eine wissenschaftlich bestätigte Tatsache.

Auf Grund von einigen Beobachtungen über reflektorische Gefäßerweiterung nahm dann Schiff (1856) an, daß die Gefäße außerdem noch Nerven bekommen müssen, welche die Gefäßmuskeln erschlaffen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde von Bernard (1858) bestätigt, indem er fand, daß bei der Reizung der Chorda tympani die Gefäße der Submaxillardrüse sich erweiterten. Folgende Untersuchungen von Eckhard, Goltz u. a. stellten die doppelte Innervation der Gefäßmuskulatur außer jedem Zweifel.

1. Die gefäßverengenden Nerven. Wenn der Halssympathicus an einem Tiere durchschnitten wird, erweitern sich die Gefäße des Ohres, und kleine Arterien und Venen, die vorher nicht sichtbar waren, treten nun deutlich hervor. Das Ohr fühlt sich jetzt wärmer als das Ohr der anderen Seite; wird es an seinem Rande eingeschnitten, so strömt mehr Blut als bei unversehrtem Halssympathicus aus der Wunde heraus usw.

Die Ohrgefäße sind also normal unter der Einwirkung eines durch den Halssympathicus geleiteten, stetig wirkenden Impulses in einem gewissen Grade kontrahiert.

Bei künstlicher Reizung des mit dem Kopfe zusammenhängenden Stumpfes des durchschnittenen Halssympathicus verengen sich die Ohrgefäße und alle nach der Durchschneidung dieses Nerven auftretenden Erscheinungen gehen wieder zurück.

Zu allen Arteriengebieten des Körpers gehen nun solche gefäßverengenden Nerven, welche ganz dieselben Eigenschaften wie der Halssympathicus haben. Sie treten hauptsächlich aus dem Brustteil des Rückenmarkes und zwar in den vorderen Nervenwurzeln aus und vereinigen sich teils mit den übrigen Nerven der einzelnen Organe, teils gehen sie auch auf die die Gefäße umspinnenden Nervengeflechte über.

Es entstammen auch gefäßverengende Nerven dem Lendenmark und dem obersten Teil des Sakralmarkes; auch wird von einigen Autoren angegeben, daß der Vagus solche Nerven für die Organe in der Brust- und Bauchhöhle führt, was indessen vielfach bestritten worden ist.

Auch für die Venen hat man das Vorhandensein von stark wirksamen verengenden Nervenfasern nachgewiesen.

Wegen des großen von ihnen versorgten Gebietes (die Gefäße der Baucheingeweide) spielen die Nervi splanchnici unter den gefäßverengenden Nerven die bedeutendste Rolle.

Die physiologische Aufgabe der gefäßverengenden Nerven liegt, wie zuerst von Ludwig und Thiry, wie von Goltz nachgewiesen wurde, darin, daß sie durch ihre stetige Erregung die Gefäße in einen Zustand mäßiger Verengerung halten, was für den ganzen Kreislauf eine durchgreifende Bedeutung hat. Die Blutmenge des Körpers ist nämlich an und für sich zu gering, um bei vollständig erschlafften Gefäßen eine genügende Zirkulation unterhalten zu können, denn in diesem Falle würde das Blut nicht mehr in zureichender Menge nach dem Herzen zurückströmen, sondern vielmehr zum größten Teil in der geräumigen Gefäßhöhle, einschließlich der Venen, stauen bleiben.

Bei vollständig erschlafften Gefäßen würde also eine genügend intensive Zirkulation nur bei einer wesentlich größeren Blutmenge als der jetzt vorhandenen stattfinden können. Dabei hätte auch das Herz eine viel größere Blutmenge als jetzt in der Zeiteinheit herauszutreiben und also auch eine viel größere Arbeit zu leisten.

Dank der stetigen Kontraktion der Gefäße kann sich aber der Körper mit einer verhältnismäßig geringen Blutmenge zurechtfinden und dennoch den Organen das für deren Leistungen nötige Blutquantum zur Verfügung stellen.

Es verhält sich die Sache nämlich in folgender Weise.

Die einzelnen Organe des Körpers befinden sich nie gleichzeitig in gleichgroßer Tätigkeit, denn in einem gegebenen Augenblick arbeiten einige Organe stärker, während andere eine weniger starke Arbeit leisten und sich also in einem größeren oder geringeren Grade ausruhen.

Je intensiver die Arbeit eines Organs in einem gegebenen Moment ist, um so größer ist der in ihm stattfindende Verbrauch an Nahrungsstoffen und Sauerstoff, um so mehr Verbrennungsprodukte werden in ihm gebildet und müssen von ihm weggeschafft werden.

Um diesen Anforderungen genügen zu

können, muß das betreffende Organ also mehr Blut als bei der Ruhe bekommen.

Dies findet nun dank den Gefäßnerven dadurch statt, daß sich die Gefäße eines arbeitenden Organs wegen Erschlaffung ihrer Ringmuskeln erweitern, während gleichzeitig andere Gefäße unter der Einwirkung ihrer gefäßverengenden Nerven stärker kontrahieren. Im ersten Falle eröffnen sich die Gefäße für das Blut, im zweiten schließen sie sich in einem größeren oder geringeren Grade für den Blutstrom ab.

Die Folge dieses Mechanismus ist also, daß auf Kosten der zurzeit ruhenden Organe dem arbeitenden Körperteil die notwendige Blutmenge zur Verfügung gestellt wird.

2. Die gefäßerweiternden Nerven. Nur an wenigen Orten verlaufen diese Nerven isoliert von den gefäßverengenden Nerven, und im allgemeinen kommen sie mit diesen gemischt in einem und demselben Nervenstamm vor.

Bei gleichzeitiger Reizung der beiden Arten von Gefäßnerven gewinnen die gefäßverengenden in der Regel, was ja den Nachweis der allgemeinen Verbreitung der gefäßerweiternden Nerven in hohem Grade erschwert hat.

Nach Ende einer solchen Reizung macht sich die Erregung der erwähnten Nerven als Nachwirkung geltend, in dem jetzt die Gefäße mehr erweitert sind als vor aller Reizung.

Dies könnte indessen von einer Ermüdung der Gefäßmuskeln herrühren und stellt also keinen strengen Beweis für das Vorhandensein gefäßerweiternder Nerven dar.

Man kann aber unter Beobachtung gewisser Maßregeln bei der Reizung eines gemischten Nervenstammes eine primäre Gefäßerweiterung erzielen.

Dies ist der Fall, wenn man zur Nervenreizung nur schwache und wenig frequente Reize benutzt; hier tritt als erste Wirkung der Reizung eine Gefäßerweiterung auf.

Ferner bekommt man eine Gefäßerweiterung bei Reizung eines einige Tage vorher durchschnittenen Nerven, was darauf zurückzuführen ist, daß die gefäßverengenden Nerven nach der Durchschneidung schneller degenerieren als die gefäßerweiternden.

Endlich treten vielfach die gefäßverengenden und -erweiternden Nerven für dasselbe Organ in verschiedene Rückenmarkswurzeln aus; infolgedessen ist es bei der Reizung der Wurzeln möglich, eine Gefäßerweiterung ohne weiteres zu erzielen, was bei der Reizung des gemischten Nervenstammes nicht der Fall ist (Dastre und Morat).

Betreffend den Verlauf der gefäßerweiternden Nerven ist zu erwähnen, daß die für die Unterkieferdrüse dem Nervus facialis entstammen und, ohne mit gefäßverengenden Nerven gemischt zu werden, mit dem Nervus lingualis nach der Drüse ziehen.

Isoliert von gefäßverengenden Nerven verlaufen auch die Nervi erigentes, welche dem Sakralmark entstammen und die Arterien des Penis erweitern, was bei der Erektion die wesentliche Rolle spielt.

Die meisten übrigen gefäßerweiternden Nerven treten aus dem Brust- und Lendenteil des Rückenmarkes heraus und schließen sich dann an den Nerven, welche den betreffenden Organen deren sonstige Nervenfasern zuführen.

Die gefäßerweiternden Nerven der Extremitäten bieten das sehr merkwürdige Verhalten dar, daß sie, obgleich zentrifugalleitend, dennoch nicht wie alle übrigen zentrifugalen Nerven in die vorderen, sondern in die hinteren Wurzeln vom Rückenmark heraustreten (Stricker, Bayliss) und, ganz wie die zentripetalen Nerven, Ganglienzellen in den Spinalganglien entstammen.

3. Die Gefäßreflexe und die Zentren der Gefäßnerven. Ueber die Lage des Zentrums für die gefäßerweiternden Nerven läßt sich zurzeit nichts Bestimmtes sagen.

Betreffend die Zentren der gefäßverengenden Nerven wissen wir, daß sich ein Hauptzentrum im Kopfmark befindet, welches seine Tätigkeit auch dann in vollem Umfange ausübt, wenn das Kopfmark von den höheren Hirnteilen vollständig isoliert worden ist.

Von diesem Zentrum gehen Nervenbahnen nach dem Rückenmark und stehen hier mit den Ursprungszellen der in den vorderen Wurzeln heraustretenden gefäßverengenden Nerven in Verbindung.

Auch diese Zellen können die Rolle von wirklichen Zentren spielen, wie daraus hervorgeht, daß die Erstickung eines Tieres eine Gefäßkontraktion auch dann auslöst, wenn das Rückenmark vom Kopfmark abgetrennt worden ist. Nach vollständiger Zerstörung des Rückenmarkes bleibt diese Kontraktion aus und kann also nicht darauf bezogen werden, daß die Erstickung etwaige periphere Zentren erregen würde.

Indessen werden die Gefäße weder nach der Zerstörung des Rückenmarkes, noch nach Durchschneidung der verengenden Nerven vollständig gelähmt. Es muß sich also noch ein peripherer Mechanismus vorfinden, welcher unabhängig von dem zentralen Nervensystem und den von diesem austretenden gefäßverengenden Nerven eine gewisse Tätigkeit bei den Gefäßmuskeln unterhalten kann. Dies wird auch durch die Erfahrung bestätigt, daß die Gefäßerweiterung, welche nach Durchschneidung eines gefäßverengenden Nerven erscheint, in hohem Grade zunimmt, wenn außerdem noch die erweiternden Nerven gereizt werden.

So ist die Submaxillarisdrüse des Kaninchens bei Reizung des Halssympathicus ganz blaß; nach Durchschneidung dieses Nerven wird sie rötlich, nimmt aber bei dann erfolgender Reizung der Lingualis eine starke rote Farbe an.

Die gefäßerweiternden Nerven wirken also auf irgendwelche peripheren Mechanismen ein, welche bei den vom zentralen Nervensystem isolierten Gefäßen einen gewissen Kontraktionszustand zu unterhalten vermögen.

Daß diese Mechanismen unter Umständen wenigstens einen genügenden Grad von Verengerung der Gefäße unterhalten können, folgt daraus, daß, nach vollständiger Zerstörung des Rückenmarkes vom unteren Teil des Halsmarkes an, die stetige Zusammenziehung der Gefäßmuskeln wiederkommt; dabei reagieren die Gefäße bei lokaler Applikation von Kälte oder Wärme etwa, wie dies im normalen Zustande der Fall ist (Goltz und Ewald).

Auch die vor dem Kopfmarke befindlichen Teile des Gehirns einschließlich der Großhirnrinde üben auf die Gefäßmuskeln eine deutliche Wirkung aus, welche aller Wahrscheinlichkeit nach in der gleichen Weise aufzufassen ist, wie die analoge Wirkung dieser Gehirnteile auf die Herznerven und deren Zentren (vgl. II C 3).

Durch alle möglichen zentripetalen Nerven können die Zentren der Gefäßnerven reflektorisch beeinflußt und solcherart entsprechende Veränderungen in der Weite der Gefäße hervorgerufen werden.

Die Wirkung eines solchen Reflexes erstreckt sich in erster Linie auf das Gefäßgebiet, welches dem gereizten zentripetalen Nerven entspricht, und zwar erscheint hierbei in der Regel eine Gefäßerweiterung, zuweilen aber statt deren eine Gefäßverengerung.

Bei stärkerer Reizung greift der Reflex auf den entsprechenden Körperteil an der anderen Körperhälfte über.

Sehr leicht werden auch die Gefäße in Organen, welche mit dem gereizten Nerven gar keinen direkten Zusammenhang haben, reflektorisch in der einen oder anderen Richtung beeinflußt. So wird das große, vom Splanchnicus innervierte Gefäßgebiet von allen möglichen zentripetalen Nerven her reflektorisch verengt; es kann aber auch dabei erweitert werden.

Die Gefäße der Skelettmuskeln scheinen sich bei den reflektorischen Einwirkungen in der Regel zu erweitern.

Diese Veränderungen in der Weite der Gefäße bezwecken vor allem, den augenblicklich mehr arbeitenden Organen die notwendige Blutzufuhr zu sichern (vgl. III B 1), und dazu trägt natürlich auch die so oft auftretende Verengerung im Splanchnicusgebiet wesentlich bei, indem dadurch die große, von den Organen der Bauchhöhle beherbergte Blutmenge den anderen Organen zur Verfügung gestellt wird.

Wenn sich die reflektorische Veränderung der Gefäßweite nicht auf ein gar zu kleines Gebiet erstreckt, macht sie sich auch auf den allgemeinen Blutdruck geltend.

In der Regel tritt hierbei, vor allem wegen der ausgiebigen Kontraktion der Gefäße der Baucheingeweide, eine Steigerung des Blutdruckes auf, wobei gleichzeitig eine Zunahme der vom Herzen herausgetriebenen Blutmenge verbunden sein kann (vgl. III A 2).

Unter gewissen Umständen wird hierbei indessen eine Drucksenkung hervorgerufen, und zwar insbesondere wenn die Reizung des zentripetalen Nerven nur schwach gewesen ist. Auch der Zustand des Nervensystems ist hierbei von Belang, indem unter der Einwirkung gewisser Gifte eine Drucksenkung leichter als sonst zustande kommt.

Einige zentripetale Nerven bewirken bei jeder Reizstärke eine Drucksenkung. Hierher gehören, außer dem schon erwähnten Nervus depressor (vgl. II C 3), auch die zentripetalen Nerven der Skelettmuskeln.

Die nähere experimentelle Untersuchung über den Mechanismus der reflektorischen Senkung des Blutdruckes hat ergeben, daß hier sowohl eine Erregung der gefäßerweiternden Nerven als auch eine Hemmung der Tätigkeit der gefäßverengenden stattfindet.

4. Die Einwirkung der inneren Sekrete auf den Kreislauf. Nach der Entdeckung der Gefäßnerven stellte man sich eine Zeitlang allgemein vor, daß die Tätigkeit der Gefäßmuskeln allein durch den Einfluß des zentralen Nervensystems unterhalten und reguliert würde. Die oben erwähnten Erfahrungen über die Leistungen der Gefäße nach vollständiger Isolierung von den Nervenzentren zeigen, daß diese Auffassung nicht mehr in seinem ganzen Umfange richtig sein kann.

Tatsächlich hat es sich gezeigt, daß gewisse Organe durch eine Art „innerer Sekretion“ dem Blute direkt oder indirekt Substanzen abgeben, welche die Gefäßmuskulatur stark erregen können.

Zu diesen Organen gehören vor allem die Nebennieren und der Hirnanhang.

Aus den Nebennieren wird durch einfache Extraktion eine Substanz, das Adrenalin, in Lösung erhalten, welche, intravenös eingespritzt, die Gefäßmuskeln äußerst kräftig reizt und dadurch die Gefäße verengt sowie den Blutdruck stark in die Höhe treibt (Oliver und Schäfer). Daß diese Substanz kein durch postmortale

Veränderungen gebildetes Kunstprodukt darstellt, folgt daraus, daß sie auch im Blute der Nebennierenvene nachgewiesen werden kann (Cybulsky).

Die unter dem Einfluß des Adrenalins auftretende Kontraktion der Gefäßmuskeln kommt in ihrer vollen Stärke auch dann zum Vorschein, wenn die Gefäße von ihren Nerven völlig isoliert sind, und ist also zum großen Teil wenigstens durch die direkte Einwirkung auf die Gefäßmuskulatur hervorgerufen.

Die Herztätigkeit wird durch das Adrenalin beschleunigt. Wegen der überaus starken Gefäßkontraktion ist indessen die aus dem Herzen herausgetriebene Blutmenge, der normalen gegenüber, bedeutend vermindert.

Die Wirkung einer einmaligen Einspritzung von Adrenalin dauert nur kurze Zeit und geht allmählich zurück. Eine neue Einspritzung treibt den Druck in derselben Weise wieder in die Höhe, und durch kontinuierliches Eingießen von Adrenalin in geeigneter Menge kann eine dauernde Drucksteigerung unterhalten werden (Kretschmer).

Das Adrenalin verursacht schon in außerordentlich geringen Gaben eine deutliche Gefäßkontraktion; so konnte Takamine bei Einspritzung von nur 0,0000013 g desselben eine deutliche Drucksteigerung nachweisen, und Brodie löste mit 0,0000001 g Adrenalin eine Zusammenziehung der Kranarterien des Herzens aus.

Nach Waterman und Smit würden die Nebennieren jedem durch sie strömenden Kubikzentimeter Blut etwa 0,0000001 mg Adrenalin abgeben.

Die Abgabe von Adrenalin in den Nebennieren steht unter dem Einfluß der Nn. splanchnici und kann also nach dem augenblicklich stattfindenden Bedarf vom zentralen Nervensysteme aus reguliert werden (Dreyer, Tscheboksaroff, Asher, Elliott).

In der zwischen dem vorderen und hinteren Abschnitte des Hirnanhanges liegenden mittleren Partie wird eine Kolloidsubstanz gebildet, welche sich in den Zwischenräumen des hinteren Abschnittes vom genannten Organ ausbreitet und auch in das Infundibulum hineindrängt. Man stellt sich vor, daß diese Substanz schließlich durch das Infundibulum in die dritte Hirnkammer gelangt.

Auch diese Substanz oder ein Teil derselben (das Pituitrin) bewirkt, wenn es intravenös eingespritzt wird, eine Gefäßkontraktion und eine Zunahme des Blutdruckes (Schäfer und Oliver), wobei, ganz wie beim Adrenalin, die aus dem Herzen herausgetriebene Blutmenge abnimmt.

Die Wirkung scheint anhaltender als die des Adrenalins zu sein; sie tritt auch nach vollständiger Ausschaltung der Gefäßnerven auf und ist also wesentlich von einer direkten Erregung der Gefäßmuskulatur bedingt.

Bei wiederholten Einspritzungen wird die Wirkung des Pituitrins immer geringer.

Auch bei der Einspritzung vom Extrakt anderer Organe hat man oft eine Drucksteigerung oder Drucksenkung beobachtet. Es ist nicht unmöglich, daß auch hier Substanzen vorliegen, welche in den betreffenden Organen gebildet werden und also nicht postmortale Zersetzungsprodukte darstellen. Da dies indessen nicht als bewiesen angesehen werden kann, muß eine Darstellung der betreffenden Beobachtungen hier ausbleiben.

5. Allgemeines über die Blutverteilung im Körper. Zum Schluß stelle ich noch einige Angaben über die quantitative Blutzufuhr zu den verschiedenen Organen zusammen, um eine Vorstellung darüber zu geben, wie das Blut im Körper verteilt wird. Diese Angaben beziehen sich in erster Linie auf den Hund.

Bei körperlicher Ruhe enthalten die Organe der Brust- und Bauchhöhle in der Regel mehr als die Hälfte der gesamten Blutmenge des Körpers. In Prozent des Organgewichts beträgt der Blutgehalt etwa 20, während der Blutgehalt der Haut, des Skeletts, der Muskeln und der Nervensubstanz nur etwa 2 bis 3 Prozent ihres Gewichtes beträgt (Ranke).

Dies sagt indessen noch nichts in bezug auf die Blutzufuhr zu den Organen, und um diese kennen zu lernen, muß der Blutstrom in den entsprechenden Gefäßen direkt geeicht werden.

Die hierüber gewonnenen Erfahrungen sind in der folgenden Tabelle aufgenommen. Die Zahlen geben die dem betreffenden Organ pro 100 g Gewicht in der Minute zugeführte Blutmenge an.

Die Blutzufuhr nach den einzelnen Organen ist also sehr verschieden. Im allgemeinen kann man sagen, daß die drüsigen Organe und ganz besonders die Organe mit innerer Sekretion (Schilddrüse, Nebennieren) eine verhältnismäßig große Blutzufuhr haben. Auch das Gehirn scheint viel Blut zu bekommen.

Dagegen ist die Blutzufuhr zu den Extremitäten und auch den ruhenden Muskeln an und für sich ziemlich gering; sie steigt aber bei der Muskelarbeit in einem hohen Grade an.

Literatur. ***R. Tigerstedt,*** *Lehrbuch der Physiologie des Kreislaufes. Leipzig 1893.* — ***F. B. Hofmann,*** *Allgemeine Physiologie des Herzens. In Nagels Handbuch der Physiologie, I, S. 223. Braunschweig 1909.* — ***Derselbe,*** *Die Innervation des Herzens und der Blut-*

Blutmenge in der Minute für 100 g Organgewicht.

Organ	Blutmenge ccm	Tierart	Autor
Kopf im ganzen	17	Hund	Tschuewsky
Gehirn	bis 280	Kaninchen	Jensen
Schilddrüse	591	Hund	Tschuewsky
Hintere Extremitäten, Nerven unversehrt	3	..	..
Hintere Extremitäten, Nerven durchschnitten	9	..	..
Muskeln mit unversehrten Nerven	13		
Muskeln, ruhend	18	Pferd	Chanveau u. Kaufmann
Muskeln arbeitend	85	..	..
Herz	80	Hund	Bohr und Henriques
Magen	21	..	Burton-Opitz
Darm	31	..	..
Milz	58	..	..
Pankreas	80	..	..
Leber	84	..	..
Nebennieren	bis 800	Katze	Neuman
Niere, starke Diurese	150	Hund	Burton-Opitz

gefäße, ebenda, I, S. 260. — **G. F. Nicolai,** *Die Mechanik des Kreislaufs, ebenda, I, S. 661.* — **O. Frank,** *Hämodynamik. In R. Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik, II, Abt. 4. Leipzig 1911.* — **Asher,** *Die Innervation der Gefäße, Ergebnisse der Physiologie, I: 2., S. 346.* — **Bayliss,** *Die Innervation der Gefäße. Ebenda V, S. 319.* — **Carlson,** *Vergleichende Physiologie der Herznerven bei den Wirbellosen. Ebenda VIII, S. 371.* — **E. Ebstein,** *Die Diastole des Herzens. Ebenda III, 2, S. 123.* — **Langendorff,** *Herzmuskel und intrakardiale Innervation. Ebenda I, 2, S. 263.* — **Derselbe,** *Ueber den Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Herztätigkeit. Ebenda II, 2, S. 517.* — **Derselbe,** *Neuere Untersuchungen über die Ursache des Herzschlages, ebenda, IV, S. 764.* — **R. Tigerstedt,** *Intrakardialer Druck und Herzstoß. Ebenda I, 2, S. 234.* — **Derselbe,** *Der kleine Kreislauf. Ebenda II, 2, S. 528.* — **Derselbe,** *Die Geschwindigkeit des Blutes in den Arterien. Ebenda IV, S. 481.* — **Derselbe,** *Der arterielle Blutdruck. Ebenda VI, S. 265.* — **Derselbe,** *Der Arterienpuls. Ebenda VIII, S. 593.* — **Derselbe,** *Die chemischen Bedingungen für die Entstehung des Herzschlages. Ebenda XII, S. 269.* — **H. Gerhartz,** *Die Registrierung des Herzschalles. Berlin 1911.* — **F. Kraus und G. Nicolai,** *Das Elektrokardiagramm des gesunden und kranken Menschen. Leipzig 1910.* — **Th. Lewis,** *Der Mechanismus der Herzaktion und seine klinische Pathologie. Autorisierte Uebersetzung. Wien und Leipzig 1912.* — **S. Tawara,** *Das Reizleitungssystem des Säugetierherzens. Jena 1906.*

Die in der Zeitschriftliteratur veröffentlichten Arbeiten zur Physiologie des Kreislaufes sind überaus zahlreich, und es scheint mir, daß eine notgedrungen sehr kleine Auswahl von ihnen nicht allein nutzlos, sondern geradezu irreführend sein würde. Ich habe deshalb vollständig darauf verzichtet, im Literaturverzeichnis [illegible] aufzunehmen, und verweise in bezug auf diese auf die oben zusammengestellten monographischen Darstellungen, sowie auf die Jahresberichte und die Zentralblätter.

Robert Tigerstedt.

Kreislauf der Stoffe in der organischen Welt.

1. Einleitung. 2. Kreislauf des Kohlenstoffes. 3. Der Sauerstoff. 4. Der Kreislauf des Stickstoffes. 5. Der physikalische und chemische Kreislauf des Wassers. 6. Der Wasserstoff. 7. Schwefel. 8. Phosphorsäure. 9. Die Halogenide. 10. Silicium und Bor. Arsen. 11. Der Kreislauf der metallischen Elemente. a) Metalle der Kaliumgruppe. b) Magnesium. c) Kalk. Aluminium. d) Eisen und andere Schwermetalle.

1. Einleitung. Solange man den Stoffwechsel der Mikrobien mit seinen zahlreichen überraschend wechselvollen und höchst unerwarteten Erscheinungen nicht oder erst unzureichend kannte, schien es nur einen einzigen großen Kreislauf der Stoffe durch die belebte Natur zu geben. Derselbe sollte zunächst darin bestehen, daß die Pflanzen die mineralischen Grundstoffe und Verbindungen, welche wir in den Lebewesen finden, aus Luft, Wasser und Boden aufnehmen, sie zu organischen Verbindungen verarbeiten und so den Tieren die ihnen unentbehrliche organische Nahrung vorbereiten. Sodann sollten sich die Tiere im großen chemischen Kreisprozesse der Natur damit betätigen, die organischen Verbindungen unter Energiegewinn abzubauen. Den niedersten Organismen schrieb man nur die eine Rolle zu, die organischen Ausscheidungen der Tiere wieder zu mineralisieren. Heute sind alle diese

Auffassungen erschüttert. Wir haben die Vorstellung von einem einheitlichen großen Kreislaufe aufgegeben und denken uns vielmehr, daß die einzelnen organischen Formenkreise der Natur in ihrem Stoffaustausche voneinander viel unabhängiger sind, als man früher angenommen hatte. Wenn wir in den neuesten Arbeiten auf tierphysiologischem Gebiet lesen, daß die überlebende Leber aus einfachen Kohlenstoffverbindungen Zucker bereitet, daß jedes Nahrungseiweiß im Darm bis zu den einfachsten Aminosäuren zerfällt, ja selbst Aminosäuren im Tierleibe entstehen können, so entfallen die wesentlichsten Charakteristika, die man früher der tierischen Ernährung zuteilte, und wir erkennen, daß der Kreislauf der chemischen Materialien in Tier und Pflanze vielfach parallele und unabhängige Prozesse betrifft und nicht nur solche, die ineinander greifen. Ebenso wichtig ist die Erkenntnis, daß viele Mikrobien Stoffwechselvorgänge unterhalten, die ihresgleichen in den höheren Organismen nicht haben. Eine Auslese solcher Mikrobiengruppen bildet häufig ein besonderes chemisches Umlaufssystem, welches von dem durch die höheren Organismen hindurch stattfindenden Kreislaufe völlig gesondert ist. So kommt z. B. der Wasserstoff bei den höheren Lebewesen als Stoffwechselprodukt überhaupt nicht in Betracht, während er durch Mikrobien in der Buttersäuregärung neben Methan reichlich erzeugt wird und von anderen Mikrobien wieder eine Verbrennung zu Wasser erleidet. Einen solchen mikrobischen Kreislauf hat aber auch das Methan und der freie Stickstoff der Luft, welcher durch bestimmte Bakterien fixiert, durch die Salpetergärungserreger jedoch wieder an die Luft zurückgegeben wird. Bekannt ist es endlich, daß sich viele Mikrobien an dem großen Sauerstoffkreislaufe absolut nicht beteiligen und ohne freien Sauerstoff leben, indem sie ihre Energie durch Reduktion und Abbau verschiedener Sauerstoffverbindungen erhalten. Wir sehen mithin, daß die Anpassungen der Chemismen einzelner Organismenkreise im Dienste einer ökonomisch möglichst vollkommenen Energiegewinnung und Energieersetzung höchst verschiedenartig sein können.

2. **Kreislauf des Kohlenstoffes.** Wenn wir uns zunächst dem Kohlenstoffe als dem Rückgrate des organischen Chemismus zuwenden, so fällt uns die große Bedeutung der Kohlensäure auf, welche in enormen Quantitäten aus Tieren und Pflanzen in die Medien der unbelebten Natur hinausgeht, aber auch in dem großartigen Prozesse der Photosynthese in den grünen Pflanzen unter Bindung der Strahlungsenergie des Sonnenlichtes in größter Menge dem Reiche der Lebewesen wieder zugeführt wird. Der Kohlensäurekreislauf scheint langsam dem Ziele zuzugehen, den allergrößten Teil der irdischen Kohlensäure in Form schwerlöslicher Karbonate tierischer, seltener pflanzlicher Produkte festzulegen, und es mag sein, daß so gut wie alle Karbonate unserer Kalk- und Dolomitgebirge organischen Wesen ihre Ablagerung verdanken und so ihre Kohlensäurekomponente in letzter Linie auf die photosynthetische Tätigkeit grüner Pflanzen zurückführen lassen. Es spricht aber vieles dafür, daß in den besser bekannten geologischen Epochen der Kohlensäuregehalt der Luft nicht größer gewesen ist als gegenwärtig, und wenn einst die Luftkohlensäure viel reichlicher dargeboten wurde, so mag dies nur in den ältesten Perioden des organischen Lebens gewesen sein. Bemerkenswert ist es jedenfalls, daß die Kohlensäurekonzentration der Luft, die drei Volumteile auf 10000 beträgt, noch lange nicht das Optimum für die Ernährung der Pflanzen im hellen Sonnenlichte bildet. Es ist bekannt, daß die grünen Pflanzen nicht die einzigen Organismen sind, welche Kohlensäure zu anderen Kohlenstoffverbindungen verarbeiten. Mangelt diese Fähigkeit auch, soweit bekannt, allen niederen und höheren Tieren völlig, ebenso den chlorophyllfreien Pilzen und den meisten Bakterien, so kennt man doch nicht wenige Mikrobien, die unter Sauerstoffverbrauch ohne Lichtzutritt die zur Kohlensäureverarbeitung nötige Energie gewinnen. Hierher zählen die nitritbildenden, die wasserstoffoxydierenden Bakterien, manche marine Schwefelbakterienformen u. a. m. An allgemeiner Bedeutung scheinen aber diese Prozesse weit hinter der photosynthetischen Kohlensäureverarbeitung im Chlorophyllkorn zurückzustehen. Soweit bekannt, dient die aufgenommene Kohlensäure nach vorheriger Reduktion zu Ameisensäure und Formaldehyd der Kondensation des letzteren zu Zucker, dem wichtigsten Bau- und Energiematerial in den Organismen. Der Zerfall der mannigfachen Kohlenstoffverbindungen, die aus Zucker entstehen, sowie der Zuckerzerfall selbst, kann entweder durch Oxydation mit Hilfe des Luftsauerstoffes („Sauerstoffatmung“) geschehen oder auf anoxybiontischem Wege. Beide Zerfallsformen führen aber, wie bekannt, zur Wiederbildung von Kohlensäure. Sauerstoffatmung und Alkoholgärung des Zuckers stellen diese Typen klar vor Augen. Kohlensäure wird jedoch bei zahlreichen anderen anaeroben Vorgängen, vor allem bei der Buttersäuregärung, abgespalten. Nicht zu vergessen ist die Produktion gebundener Kohlensäure in Form von Karbonaten, die als Schalenpanzer des Körpers, Knochen usw. reichlich aus toten Tieren der unbelebten Natur

[illegible]iert werden. Im Pflanzenreiche sind es vor allem gewisse Algen, die durch Kalkabscheidung größere Knollen nach Art von Korallenstöcken formieren. Die schwachen Kalkkrusten mancher Süßwasserpflanzen haben keine größere Bedeutung.

Gegen diesen Kohlensäurekreislauf stehen alle anderen Kohlenstoffkreisprozesse sehr an Wichtigkeit zurück und besonders die höheren Organismen lassen schließlich nur einen minimalen Teil ihres Körperkohlenstoffes in anderer Form austreten, da wenigstens indirekt durch die Vermittelung von Mikroben alle Kohlenstoffausscheidungen in Kohlensäure übergehen. Anders bei den Mikrobien. Hier ist es vor allem das Methan, welches als Endprodukt, besonders in der Buttersäuregärung, oft auftritt und anderen Mikrobien als Rohmaterial der Ernährung dient. Möglicherweise gibt es auch einen bakteriellen Kreislauf von Kohlenoxyd. Ein großer Teil des Kohlenstoffkreislaufes, der noch unzureichend erforscht ist, bewegt sich jedoch nicht bis zu Kohlensäure und Methan, sondern umfaßt kompliziertere Kohlenstoffverbindungen, welche den abgestorbenen Organismen entstammen, in den Boden übergehen und dort alsbald von Mikrobien wieder aufgenommen werden. So dürfte es mit vielen Kohlenhydraten geschehen, insbesondere mit Zellulose und Holzsubstanz, welche von Bakterien und Pilzen bis zu Zucker abgebaut werden, worauf der Zucker assimiliert und direkt weiter verwendet wird. Viele organische Säuren sind in der gleichen Art das Ausgangsmaterial für den Kohlenstoffkreislauf, als Produkte der Zersetzung von Fett, Eiweiß und anderen Körpersubstanzen.

3. Der Sauerstoff. Der Sauerstoff spielt nur als freies Element seine große Rolle im organischen Kreislaufe. Seine Eigenschaft, durch Bindung in organischen Körpern leicht Zerfall unter bedeutender Entwickelung freier Energie zu erzeugen, befähigt ihn als allererstes Mittel zur Entwickelung freier Energie aufzutreten und eine ungeheure Masse lebender Substanz auf der Erde in ihrer Existenz zu erhalten. Die Sauerstoffatmung ist ein so allgemeiner Vorgang, daß es höchst überraschend wirkte, als Pasteur 1861 zuerst zeigte, daß es auch Leben ohne Sauerstoff gibt. Doch sind alle anaeroben Organismen auf sauerstoffhaltige Verbindungen angewiesen, die sie zum Energiegewinn ausnutzen, so daß ihr Leben auf Kosten des gebundenen Sauerstoffes aufrechterhalten wird. Besonders geeignet ist hierbei die Verarbeitung des Zuckers in Alkoholgärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, wobei der Zerfall unter Energieentbindung teilweise bis zu Kohlensäure erfolgt. Jedoch sind die Anaeroben bei der Beschaffung des Zuckers doch wieder auf die Sauerstofforganismen angewiesen, da die anaerobe Zuckersynthese in der Natur höchstens in sehr beschränktem Umfange stattfindet. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Anaerobie eine abgeleitete Erscheinung ist, eine Anpassung an sauerstoffarme Medien in größeren Tiefen von Wasser, Schlamm und Boden, und daß die ersten Lebewesen der Erde Luftorganismen gewesen sind. Uebrigens gibt es alle möglichen Abstufungen zwischen strengster Anaerobie durch die mehr oder weniger fakultativen Anoxybionten bis zu den Aeroben. Viele Organismen müssen wenigstens in den Stand gesetzt sein, temporären Sauerstoffmangel hinreichend gut zu überdauern. Normales langedauerndes Vegetieren ohne Sauerstoff ist aber wohl bei keinen höheren Tier- und Pflanzenformen möglich, und nur niedere Formen wickeln alle Lebens- und Fortpflanzungsverrichtungen ohne Sauerstoff normal ab. Da nicht alle chemischen Verbindungen im Organismus vom Sauerstoff genügend leicht angegriffen werden, so brauchen die Organismen Einrichtungen zur Uebertragung des Sauerstoffes, „Empfänger", die ihn leicht fesseln, und Katalysatoren, die schon bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Oxydationsgeschwindigkeit erzeugen, die im Laboratorium erst bei hohen Temperaturen erreicht wird. Freier Sauerstoff tritt, soweit bekannt, nur in der Chlorophylltätigkeit grüner Pflanzen im Lichte aus den lebenden Wesen in großen Massen aus, und diesem Prozesse verdankt die Atmosphäre die Konstanz ihres Sauerstoffvorrates. Doch sollen nach Lebedew die wasserstoffoxydierenden Bodenbakterien gleichfalls bei ihrer Kohlensäureverarbeitung Sauerstoff ausscheiden, was sich aber bei deren großem Sauerstoffbedarf zur Wasserstoffverbrennung kaum in der Resultante des Stoffwechsels bemerklich machen kann. Von einem Kreislaufe der Sauerstoffverbindungen kann in der Biologie kaum gesprochen werden.

4. Der Kreislauf des Stickstoffes. Ungemein verwickelte Verhältnisse bietet der Kreislauf des Stickstoffes und seiner Verbindungen durch die Organismenwelt dar. Sorgfältige experimentelle Arbeiten schienen im verflossenen Jahrhundert bewiesen zu haben, daß der freie Luftstickstoff überhaupt keinen Anteil an den vitalen Kreisprozessen nimmt und daß nur den Stickstoffverbindungen eine solche Rolle zukomme. Jetzt weiß man aber, daß wohl die höheren Organismen den freien Stickstoff nicht nachweisbar ausnutzen, der Luftstickstoff jedoch bei den niederen Lebewesen als Nahrungsmittel große Bedeutung besitzt. Nachdem man zunächst die Stickstoffixierung durch gewisse endosymbiontisch in Wurzelknöllchen höherer Pflanzen lebende Bakterien kennen

gelernt hatte, fand man aerobe und anaerobe Bodenbakterien, die reichlich Stickstoff binden, und manche Forscher nehmen selbst an, daß auch gewissen Schimmelpilzen, Blaualgen, vielleicht noch anderen niederen Pflanzen, das Vermögen der Stickstofffixierung nicht ganz abgehe. Unter den niederen Tieren hat man noch keinen stickstoffixierenden Organismus gefunden. Ohne eine andere Stickstoffquelle zu benötigen, bauen die betreffenden Mikrobien alle ihre Leibessubstanzen auf Kosten des Luftstickstoffes auf. Daß andererseits freier Stickstoff von Organismen an die Atmosphäre abgegeben wird, hat man schon lange vermutet. Doch sind alle höheren Lebewesen daran nicht beteiligt, und auch bei der Eiweißfäulnis findet nicht, wie manchmal angenommen wurde, Stickstoffentwickelung statt. Ein sicheres Beispiel kennt man jedoch in der mikrobischen Salpetergärung, wo Nitrate ihren gesamten Stickstoff in elementarer Form abgeben (Denitrifikationsbakterien des Stalldüngers). Wenn man überlegt, welche Stickstoffmassen durch die stickstoffixierenden Mikroben fortwährend der Luft entnommen werden, kann es auffallend erscheinen, daß Stickstoffabgabe so wenig verbreitet sein soll. Möglicherweise kennt man wichtige Vorgänge dieser Art noch nicht. Die große Masse des Stickstoffes in der Atmosphäre könnte im Laufe der Zeit jedoch sehr wohl eine kleine Abnahme erfahren haben, ohne daß man dieselbe hätte sicherstellen können.

Alle höheren Organismen beteiligen sich nur am Kreislaufe des gebundenen Stickstoffes. Hier sind es zwei weitverbreitete Verbindungen: die Salze des Ammoniums neben freiem Ammoniak und die Salze der Salpetersäure, welche eine bedeutungsvolle Rolle im großen organischen Stoffkreislaufe spielen. Ammoniak wie Salpetersäure können sicher durch elektrische Entladungen in feuchter Luft entstehen, doch reichen solche Prozesse nicht im entferntesten dazu aus, um eine nennenswerte Bildung von Ammoniak oder Salpetersäure in der Natur zu gewährleisten. Alle bekannten Tatsachen weisen darauf hin, daß das natürliche Ammon und Nitrat organischen Ursprunges ist. Ammoniak ist das Mineralisationsprodukt aller tierischen und pflanzlichen Stoffwechselausscheidungen sowie der Tier- und Pflanzenleichen, die ihren gesamten Stickstoff durch mikrobische Vorgänge als Ammoniak in die unbelebte Natur übertreten lassen. Sehr leicht liefert der als tierisches Produkt weitverbreitete Harnstoff Ammoniak, indem diese amidartige Verbindung unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zerfällt. Die Harnsäure liefert zunächst Harnstoff, der dem eben genannten Harnstoffgärungsprozesse verfällt. Viele Bakterienformen gewinnen ihre Betriebsenergie aus dem Umsatze großer Harnstoffmengen zu Ammonium. Aus Aminosäuren, wie sie bei der Eiweißfäulnis zunächst entstehen müssen, geht augenscheinlich Ammoniak neben Oxyfettsäuren hervor („Desamidierung"). Auch die Pflanzenalkaloide, Lecithide und andere Verbindungen spalten ihren Stickstoff als Ammoniak ab. Das Ammoniak verfällt nun einem sehr verschiedenen Schicksale, indem ein großer Teil von höheren Pilzen, auch Blütenpflanzen, direkt im Boden oder Wasser resorbiert wird und zum Aufbau organischer Stickstoffverbindungen dient. Auch die meisten Spaltpilze und niederen Algen versorgen sich so mit Stickstoff. Dieser Stickstoff tritt mit den pflanzlichen Materialien in den Tierleib über, in Form von Aminosäuren, Aminen, Eiweiß, und verwandelt sich in tierische Substanz, um dann wiederum als Ammoniak der unbelebten Natur endlich zurückgegeben zu werden. Dies ist weitaus der bedeutendste Kreislauf stickstoffhaltiger Materialien. Einen Kreislauf organischer Stickstoffverbindungen, z. B. von Aminosäuren, wird man nur in beschränktem Ausmaße zugeben können. Wohl treten die meisten Aminosäuren nach ihrem Aufbau durch die Pflanze intakt in die Gewebe der Tiere über und stehen nach der Zersetzung der Leibesstoffe in der Tierleiche den Mikrobien zur Verfügung, die sie teilweise gewiß direkt aufnehmen. Doch neigt man zu der Annahme, daß weitaus der größte Teil des Stickstoffes ammonisiert wird, und erst das Ammoniak wieder in großer Masse in die Organismenwelt eintritt. Noch weniger kann man von einem Eiweißkreislaufe sprechen. Nicht einmal der tierische Darm resorbiert, wie man früher angenommen hatte, unverändertes Nahrungseiweiß. Die tierische Assimilation besteht vielmehr in einer totalen Zersprengung der Eiweißmolekel über Albumosen und Peptone hinaus zu Aminosäuren, aus denen dann erst arteigenes Eiweiß aufgebaut wird. Nicht nur das Vermögen Eiweiß aus Aminosäuren aufzubauen, sondern auch die Fähigkeit Aminosäuren zu synthetisieren, scheint den tierischen Organen eigen zu sein, so daß nicht die Pflanze allein diesen wichtigen Schritt zum Aufbau organischer Stickstoffverbindungen auszuführen in der Lage ist.

Dem Ammoniakkreislaufe reiht sich der gleichfalls sehr bedeutungsvolle Nitratkreislauf an, an dem sich allerdings die Tiere nicht sichtbar beteiligen. Die Wurzel dieser Erscheinung liegt in der Ausnutzung von Ammoniumsalzen als Oxydationsmaterial durch Mikroben im Boden und Wasser, wobei Nitrite und Nitrate entstehen: die Nitrifikation. Diesem ubiquitären Vorgange ver-

danken alle Nitrate des Mineralreiches ihre Entstehung. Im regenarmen Klima des pazifischen Südamerikas ist sogar Gelegenheit zur Bildung mächtiger Natronsalpeterschichten gegeben. Sonst tritt Salpeter nur als dünne vom Regen oft abgewaschene Kruste auf. Der Nitrifikation verfällt offenbar ein sehr großer Anteil des Ammoniaks im Boden und es ist sehr beachtenswert, daß die höheren Pflanzen vielfach Nitrate als Stickstoffnahrung dem Ammoniak vorziehen. Offenbar ist dies die Folge der Anpassung an die stets dargebotene Nitratnahrung welche, von Bakterien und Pilzen als mindergeeignet zum größten Teile verschont bleibt. Die Verarbeitung von Nitraten verlangt überdies einen kräftigen chemischen Reduktionsmechanismus, wie er gerade in den photosynthetisch tätigen chlorophyllhaltigen Organen der grünen Gewächse zur Verfügung steht. Hier gehen alle Nitrogruppen durch Reduktion in Aminogruppen über, und über Amine und Aminosäuren und Eiweiß schließt sich dieser Stoffumlauf dem großen Ammoniakkreislaufe an. Der eigentliche Nitratkreislauf hat also seine Wurzel auf bakteriellem Gebiete, wo die Nitrate entstehen. Die grünen Pflanzen verwandeln dieselben wieder in Ammoniakderivate, und das in das unbelebte Substrat zurückströmende Ammoniak ist das Material für neue Nitrifikation. Die übrigen in der Luft vorhandenen Gase, vor allem die Edelgase, sind bislang nur als indifferent für den organischen Kreislauf anzusehen.

5. Der physikalische und chemische Kreislauf des Wassers. Daß es einen großen Kreislauf des Wassers durch die Organismenwelt gibt, ist allbekannt. Die Wasseraufnahme zur Beschaffung des Lösungsvehikels für die übrigen Nahrungsstoffe, welche bei niederen und höheren Organismen gleichmäßig vollzogen wird, kann kaum zu den chemischen Vorgängen im engeren Sinne gerechnet werden. Das abgegebene, zum größten Teile in Dampfform wieder erscheinende Wasser hat jedoch nur teilweise seinen Ursprung in physikalischer Filtration und ist zu einem beträchtlichen Anteile Verbrennungsprodukt der wasserstoffhaltigen organischen Körpersubstanzen. Eine wesentliche chemische Rolle spielt ferner das aufgenommene Wasser bei den grünen Pflanzen in der photosynthetischen Kohlensäureassimilation. Hier dient es im Reduktionsprozesse der Kohlensäure zu Ameisensäure und Formaldehyd als chemischer Baustoff und wird in größtem Maße dem physikalischen Wasserkreislaufe entzogen. Aber auch bei der Fixierung des Luftstickstoffes muß Wasser chemisch unter Verbrauch von Energie gebunden werden, und ich habe die Vermutung geäußert, daß zwei Atome Stickstoff und zwei Molekel Wasser zunächst zu Ammoniumnitrit zusammentreten könnten, da dieses Nitrit bekanntlich unter anderen Bedingungen leicht in Stickstoff und Wasser zerlegt werden kann. An diese besonders wichtigen Fälle chemischer Aufnahme von Wasser in den Stoffwechsel reihen sich viele andere an, die allgemein im tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel verbreitet sind. Ist doch jede hydrolytische Spaltung im Organismus mit chemischer Bindung von Wasser verbunden und ebenso jede Kondensation mit Freiwerden von Wasser.

6. Der Wasserstoff. Selbst der Wasserstoff hat einen Kreislauf, allerdings nur im Bereiche der Mikrobien. Reichliche Mengen von Wasserstoffgas bilden sich bei der anaeroben Verarbeitung von Zucker und Kohlenhydraten sowie von verschiedenen organischen Säuren und anderen Stoffen im bakteriellen Stoffwechsel neben Kohlensäure und Methan als gasförmige Produkte. Hingegen tritt Wasserstoffgas bei Pilzen, höheren Pflanzen und Tieren kaum mehr als Stoffwechselprodukt auf. Besonders Zellulose zerfällt in der Natur in großem Maße bei den wasserstoffliefernden bakteriellen Gärungsvorgängen. Das Wasserstoffgas findet sodann bei anderen Mikroben wieder Verwendung als Oxydationsmatrial. Dieselben verbrennen Wasserstoff als Energiequelle und zeigen so einen Atmungsvorgang von ungeahnter Einfachheit. Höhere Lebewesen verbrauchen niemals Wasserstoff. In den Darmgasen ist die Entstehung von Wasserstoff durchaus mikrobiontischen Ursprunges.

7. Schwefel. Unter den Verbindungen ametallischer Natur fehlen Schwefelverbindungen in den Organismen, soweit bekannt, nie, wenngleich dieselben oft nur in minimalen Mengen gegenwärtig sind. In der unbelebten Natur sind es am häufigsten Sulfate, die als Rohmaterial zur Verfügung stehen, doch bieten vulkanische Orte, warme Quellen, oft auch Schwefelwasserstoff reichlich dar. Der große Kreislauf des Schwefels in der lebenden Natur hat manche Analogien mit dem Nitratkreislaufe. Die aufgenommenen Sulfate werden im Organismus höherer und niederer Pflanzen zu Schwefelwasserstoffresten reduziert, die in keinem Eiweißstoffe fehlen und so zu den wesentlichen Bauelementen der lebenden Substanz zählen. Diese Schwefelwasserstoffreste werden von den Tieren assimiliert und es ist sehr zweifelhaft, ob anderweitige Schwefelversorgung stattfindet außer durch organisch gebundenen Schwefel dieser Form. Aber schon die oxydativen Vorgänge in den Tieren selbst liefern wieder das Schwefelsäureion aus den Schwefelwasserstoffresten und Sulfate werden reichlich unter den Stoffwechselprodukten ausgeschieden. Bei der Mineralisierung der Leichenstoffe findet schließlich ebenfalls wieder

Sulfatbildung durch Bodenmikroben statt. Nun stehen die Sulfate neuerlich den Wurzeln der höheren Pflanzen zur Verfügung. Pilze und Bakterien verarbeiten aber gleichfalls meistens sehr gut Sulfate. Diesem Sulfatkreislaufe reiht sich noch ein Schwefelwasserstoffkreislauf an. Man wurde zuerst durch Winogradsky darauf aufmerksam gemacht, daß der Schwefelwasserstoff in Schwefelquellen und in faulenden Substraten durch Schwefelbakterien aus der Gattung Beggiatoa oxydiert wird, und zwar unter intermediärer Bildung von Schwefelkörnchen in den Zellen. Dieser Schwefel wird weiter bis zu Sulfat verbrannt. Nun gibt es aber wieder reduzierend wirkende anaerobe Bakterien, welche die Sulfate bis zu Schwefelwasserstoff reduzieren. Im Meeresschlamme von Häfen und Aestuarien sind solche Formen reichlich vertreten. So werden alle Schwefelvorräte in den Abfällen der höheren Organismen bis zum äußersten von den Kleinlebewesen ausgenutzt und in jeder Form ökonomisch verwertet.

8. **Phosphorsäure.** Endlich ist auch Phosphor unter die nicht metallischen Elemente zu zählen, die sich nach dem Ausweise der Elementaranalysen von Pflanzen und Tieren stets an dem Stoffkreislaufe in der lebenden Natur beteiligen. Es handelt sich jedoch nicht wie beim Schwefel um verschiedene phosphorhaltige Gruppen, sondern ausschließlich um Phosphorsäure, die als organischer Esterpaarling und als Phosphation eine äußerst bedeutsame Rolle spielt. Die Aufnahme des Phosphations durch die Pflanzen aus dem Boden bietet Komplikationen durch das vorwiegende Vorkommen der Phosphorsäure in schwerlöslicher Form. Hier hilft aber die Atmungskohlensäure der Wurzeln und der Bodenmikroben, und auch die Bildung organischer Säuren durch die letzteren trägt wesentlich zur Erhöhung der Phosphatlöslichkeit bei. In der Pflanze findet die Formierung organischer Phosphorverbindungen statt, unter denen die wichtigsten Typen durch die Phospholipoide oder Lecithide, den Phosphorsäure-Inositester oder Phytin und die Nukleinsäuren vertreten werden. In allen ist Phosphorsäure in Esterbindung gegenwärtig; in den Lecithiden ist sie an Glycerin gebunden. Da im Tierreiche phosphorhaltige Eiweißstoffe in den Phosphoglobulinen oder Nukleoalbuminen bekannt sind, so ist es leicht möglich, daß solche Stoffe auch noch im Pflanzenreiche zu finden sind. Endlich treten organische Säuren in Salzen häufig als Phosphatpaarlinge auf. Viele dieser organischen phosphorhaltigen Materialien werden sicher bei der tierischen Ernährung fertig von der Pflanze übernommen, doch ist es noch näher zu prüfen, inwieweit Synthesen von Lecithiden im Tierleibe hierbei teilweise erspart werden sowie es für die Nukleine feststeht, daß sie im Tierorganismus neugebildet werden. Die organischen Phosphorverbindungen werden im Tierorganismus oxydativ abgebaut und liefern die in den Ausscheidungen auftretende Phosphorsäure, welche in die inorganische Natur zurückkehrt. Aus den Leichen der Pflanzen und Tiere kommen die genannten organischen Phosphorverbindungen der Mikroben entweder direkt zur Ausnutzung oder es findet ein Abbau derselben bis zur Entstehung von Phosphationen statt.

9. **Die Halogenide.** Die zweite Hauptgruppe ametallischer Grundstoffe umfaßt jene die sich zwar in weitem Umfange an dem Kreislaufe beteiligen, zum Teile auch in größerer oder geringerer Verbreitung von den Organismen benötigt werden, jedoch nicht ausnahmslos für sämtliche Tiere und Pflanzen unentbehrlich sind. Die wichtigsten Elemente dieser Art sind die Halogene, von denen insbesondere das Chlor in den Chloriden in den allermeisten Lebewesen vorkommt und auch weitverbreitet unentbehrlich genannt werden muß. Andere chlorhaltige Stoffe als das Chlorion spielen keine Rolle. Es ist noch wenig bekannt, welches Schicksal die Chlorionen nach der Aufnahme in die verschiedenen Organismen erleiden. Alle Meerespflanzen und Seetiere und viele Landpflanzen müssen dauernd in großer Menge Chloride aufnehmen. Den Landtieren bietet die pflanzliche Nahrung oft genug nicht hinreichend Chlor für ihren Bedarf dar, so daß Natriumchlorid aus der leblosen Natur zugeführt werden muß. Die Abscheidung aus dem Tierleibe geschieht als Natriumchlorid, und in der gleichen Form kehrt das Chlor bei der Zersetzung der Leichen in die unbelebte Natur zurück. In welche Form das Chlor im Stoffwechsel vorübergehend eingeht, ist nicht hinreichend bekannt. Für die meisten Landpflanzen und Süßwasserpflanzen steht fest, daß sie in völlig chloridfreier Kultur normal gedeihen. Doch glaubte man mitunter, so besonders am Buchweizen, nach Chlorentziehung deutliche Krankheitssymptome zu beobachten, die bei Chloriddarreichung wieder verschwanden. In viel beschränkterem Ausmaße sind Jod, Fluor und Brom am organischen Kreislaufe beteiligt. Vielleicht fehlen die beiden ersteren keinem Organismus, wenn sie auch nur in äußerst kleiner Menge vorhanden sind. Die Meeresorganismen müssen fortgesetzt alle diese Halogenide aufnehmen. Vom Jod weiß man, daß es in Eiweißverbindungen eintritt und zum Aufbau der Schilddrüse nötig ist, wo es sich besonders angehäuft findet.

10. **Silicium und Bor; Arsen.** Weitverbreitet sind ferner Silicium und Bor in verschiedenen teilweise erst wenig erforschten

Verbindungen des Tier- und Pflanzenkörpers. Die pflanzlichen Lebewesen nehmen Kieselsäure und deren lösliche Salze fortwährend in kleinen Mengen aus der mit Kohlensäure aufgeschlossenen Bodenlösung auf, doch scheinen dies zufällige Bestandteile der Nahrung zu sein. Wenigstens haben die höheren Pflanzen in tunlichst kieselsäurefreier Kultur völlig normales Gedeihen gezeigt. Allerdings muß man für die Organismen mit reichlicher Kieselsäureeinlagerung in den Membranen, vor allem für die Kieselpanzeralgen, möglicherweise auch für Vorkommnisse wie die Schachtelhalme, annehmen, daß sie unbedingt Kieselsäurezufuhr brauchen. Im Tierreiche spielt Kieselsäure selten eine Rolle als Skelettbestandteil und sie hat nur ausnahmsweise eine wirkliche Bedeutung für den Stoffwechsel. Das Bor ist zwar sehr oft als Bestandteil von Organismen konstatiert, tritt aber allenthalben nur als zufälliger Gemengteil des aufgenommenen und verarbeiteten Stoffgemisches auf. Das gleiche gilt von dem in Spuren außerordentlich oft gefundenen Arsen bezüglich seiner Bedeutung für die organische Natur.

11. Der Kreislauf der metallischen Elemente. Der Kreislauf der metallischen Elemente bezieht sich vor allem auf den Austausch der einfachen Metallionen zwischen lebender und unbelebter Natur. Sehr allgemein werden die aufgenommenen einfachen Metallionen, die Kationen der Metallsalze, im Organismus unter Formierung komplexer metallhaltiger Kationen oder Anionen in organische Form übergeführt. Zucker, Säuren und Eiweißstoffe sind sehr dazu befähigt, solche Reaktionen in der Zelle auszuführen, und die meisten Metallverbindungen im Organismus zählen zu diesen komplexen Stoffen. In der Dissimilation werden diese Metallverbindungen häufig zerlegt und es kommt zur Ausscheidung der ursprünglichen einfachen Ionen. Aehnlich ist es bei der Verarbeitung der Leichenstoffe in der mikrobischen Fäulnis und in anderen Zersetzungsvorgängen. Nur eine sehr geringe Zahl von Metallionen muß ganz allgemein als unentbehrlicher Bestandteil des organischen Kreislaufes bezeichnet werden.

11a) Metalle der Kaliumgruppe. In erster Reihe ist hier das Kali zu nennen, da es bisher nicht gelungen ist die Abwesenheit von Kali in irgendeinem tierischen oder pflanzlichen niederen oder höheren Lebewesen nachzuweisen oder zu zeigen, daß in kalifreier Ernährung ein Gedeihen irgendeines Lebewesens möglich ist. Die dem Kali nächstverwandten Leichtmetalle vermögen es nicht zu ersetzen. Im Gegensatze zum Kali ist Natrium sicher für eine große Zahl von Organismen entbehrlich, vor allem für die höheren Pflanzen. Hingegen sind Meeresdiatomeen und andere Algen bereits als Wesen bekannt, die für ihren Stoffkreislauf Natriumionen ebenso nötig haben wie die niederen und höheren Tiere. Die Tiere erhalten ihre Kaliumvorräte reichlich mit der Pflanzennahrung ergänzt. In den Ausscheidungen erscheinen Kalisalze wieder. Eine Kaliaufnahme aus der unbelebten Natur scheint nur bei Pflanzen in großem Maßstabe vorzukommen, nicht jedoch bei den landbewohnenden Tieren, wo der Kalibedarf mit dem im Wasser gelösten Quantum nicht gedeckt werden kann.

11b) Magnesium. Ebenso hervorragend wichtig ist die Aufnahme von Magnesiumsalzen für alle Organismen, und Magnesium kann so wenig wie Kalium durch eines der nächstverwandten Metalle ersetzt werden wie das Kalium. Magnesiumsalze stehen überall in der Natur reichlich zur Verfügung. Kali wie Magnesia zeigen in ihrem Kreislaufe manche Aehnlichkeit und sind beide in plasmareichen Organen in größter Menge vertreten. Das Magnesium beansprucht unser besonderes Interesse als Bestandteil des Chlorophylls.

11c) Kalk. Aluminium. Der gleichfalls im Stoffkreislaufe durch die Organismenwelt fast überall nötige Kalk ist nicht mehr ganz im gleichen Maße von Bedeutung. Wenigstens hat man bei Bakterien, Schimmelpilzen und niederen Algen die Erfahrung gemacht, daß Kalkzusatz zu deren Substrat zum Gedeihen nicht unbedingt erforderlich ist. Bei den höheren Pflanzen aber führt Kalkverarmung ebenso unverweigerlich zu pathologischen Erscheinungen wie bei den Tieren, so daß hier die Beteiligung des Kalkes am Stoffkreislaufe eine Lebensnotwendigkeit darstellt. Der im natürlichen Bodensubstrate zu Gebote stehende Kalk liegt meist in schwerlöslicher Form als Karbonat und Phosphat vor und wird so wie die Phosphationen erst durch die reichliche Produktion von Atmungskohlensäure und organischen Säuren seitens der Pflanzenwurzeln und Bodenmikroben in größerem Maße zugänglich. Im Organismus erleidet der aufgenommene Kalk mannigfache Umsetzungen zu komplexen Verbindungen mit Proteiden und Kohlenhydraten und zu Salzen organischer Säuren. Er häuft sich mit dem Altern der Gewebe und Organe als Gerüst- und Skelettsubstanz stark an. Mit den Ausscheidungen der Tiere gelangt Kalk als oxalsaures Salz und in anderen Formen aus dem Organismus. Sehr große Quanten aber liefern die Leichen der Organismen durch die Zellhautgerüste. Kalkschalen und Panzer und Knochen, die sich in der unbelebten Natur selbst bis zum Ausmaße von Gebirgsstöcken anhäufen und

nun langsam wieder durch Lösungsprozesse dazu befähigt werden, in den organischen Kreislauf wieder einzutreten. Die übrigen Metallionen der Kalkgruppe haben gar keine Bedeutung für den organischen Stoffkreislauf. Das im Mineralreiche so weitverbreitete Aluminium ist im Zusammenhange mit der Dreiwertigkeit seiner Kationen für die Organismen zu keiner Bedeutung gelangt. Es ist sehr häufig als Bestandteil von Pflanzen und Tieren gefunden, oft in größeren Mengen, in keinem einzigen Falle jedoch als unentbehrlicher Bestandteil der Organismenstoffgruppen erkannt worden.

11d) Eisen und andere Schwermetalle. Von allen anderen mehrwertigen Metallionen kommen nur noch die überall vorhandenen Ionen des Eisens als biologisch außerordentlich wichtig in Betracht. Die meisten Erfahrungen zeigen unwiderleglich, daß Eisen in ganz geringer Menge zur normalen Ernährung unbedingt nötig ist. Wahrscheinlich sind eisenhaltige Proteide allgemein in Zellen vorhanden. Bei den Tieren spielen eisenhaltige Farbstoffe, wie das Hämatin, eine große Rolle. Jedenfalls geht das in die pflanzlichen Organismen aufgenommene Eisen sehr rasch in organische komplexe Form über, die erst mit dem Stoffverbrauch und der Leichenzersetzung gelöst wird. Bei der Stoffaufnahme durch die Wurzeln ist auch das Eisen, sowie Kalk und Phosphorsäure, erst durch schwache Säurewirkung in besser lösliche Form überzuführen. An Bedeutung reicht kein anderes Schwermetall im organischen Kreislaufe an das Eisen heran. Für Kupfer und Mangan wird man wohl anzunehmen haben, daß sie für einzelne Tier- und Pflanzenformen ebenso nötig sind, wie Eisen in verbreitetem Ausmaße lebenswichtig ist. Vielleicht könnte hier und da auch das Zink eine wichtige Rolle im Organismus spielen. Wie sich bei den mehrwertigen Metallen der Uebergang aus dem Pflanzenreiche in den Tierorganismus vollzieht, ist wenig bekannt. Ebenso wissen wir nicht, ob der Kalk von den Tieren immer direkt aufgenommen und verarbeitet wird oder ob er teilweise wenigstens auf dem Wege über pflanzliche Kalkverbindungen assimiliert werden muß.

Literatur. ***Emil Abderhalden,*** *Lehrbuch der physiologischen Chemie. 2. Aufl., Berlin-Wien 1909.* — ***Felix Hoppe-Seyler,*** *Physiologische Chemie. 3 Bände, Berlin 1877.* — ***W. Pfeffer,*** *Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., Bd.* 1, *Leipzig 1897.* — ***Fr. Czapek,*** *Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. 2. Aufl., Bd.* 1, *Jena 1913.* — ***Jul. Stoklasa,*** *Kreislauf des Phosphations. Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd.* 29, *S. 385 (1911).* — ***H. Molisch,*** *Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen. Jena 1892.*

F. Czapek.

Kreislauf der Stoffe in der anorganischen Natur.

1. **Allgemeines und Definition.** Als Kreislauf bezeichnet man streng genommen nur einen Vorgang der zum anfänglichen Ausgangsstadium zurückführt. Nun verlaufen aber alle freiwilligen Vorgänge in der anorganischen Natur der Erde so, daß im Grunde genommen ein Zustand von geringerer Arbeitsfähigkeit entsteht, daß im allgemeinen ein Energieverlust stattfindet. Somit kann man streng genommen von einem Kreislauf in der anorganischen Natur gar nicht reden. Wenn man aber einzelne Episoden aus der Geschichte unseres Weltkörpers herausgreift, erscheinen diese bei oberflächlicher Betrachtung als vollkommene Kreisläufe. In ihrer Gesamtheit stellen diese Vorgänge aber die Geschichte unserer Erde dar. Die Erde hatte offenbar einen Anfang und hat offenbar ein Ende. Ob aber Anfang und Ende gleich sind, ob Energiezufuhr den Anfang bedeutet, der Energieverlust die Geschichte und das Ende desselben auch die Rückkehr zum Anfangsstadium, so daß hier ein großer, der größte Kreislauf vorliegt, welcher durch erneute Energiezufuhr zu neuem Leben erweckt werden kann, darüber wollen wir am Schlusse dieses Artikels noch einiges sagen.

Da man nun gemeiniglich jene Einzelepisoden als Kreisläufe bezeichnet, wollen wir sie unter diesem Titel betrachten. Sie sind im letzten Grunde auf zwei Ursachen zurückzuführen, deren eine außerhalb unserer Erde gelegen ist, das ist die Energiezufuhr von der Sonne, deren andere in der Aenderung des Wärmeschatzes unserer Erde selbst liegt. Die Geologen und Astrophysiker meinen fast übereinstimmend, daß auch die Erde zuerst eine Temperatursteigerung bis zu einem gewissen Maximum und dann eine Temperaturverminderung durchgemacht habe, die heute noch andauert und wenn keine von außen kommende Störung eintritt, bis zum absoluten Nullpunkt (Wärmetod Clausius) fortschreiten wird. Sie schließen dies aus den Verhältnissen im Kosmos einerseits und aus den geologischen Urkunden der Erde andererseits. Als ebenso sicher gilt, daß auch die Sonne einst wärmer war als heute und daß sie sich auf dem Wege der Abkühlung befindet. Somit wird auch mit

fortschreitender Zeit die Zufuhr von Wärme von der Sonne vermindert.

Auf den Wärmeverlust der Erde führt der Geologe die Aufrichtung der Gebirge, die Ausbildung des Reliefs der Erde zurück, indem die einen meinen, daß die Erde bei der Abkühlung schrumpfe, während die anderen glauben, daß sich der innere Teil der Erde beim Kristallisieren ausdehne. Jedenfalls hat die historische Geologie den Beweis erbracht, daß Gebirgsbildungen, wie sie heute bestehen, auch in früheren geologischen Epochen bestanden haben. Vier solcher Erdepochen mit gewaltigen Gebirgen sind mit Sicherheit nachgewiesen, wahrscheinlich sind es aber noch mehr. Man kann auch feststellen, daß die Gebirge um so ausgedehnter waren, je weiter sie in der Erdgeschichte zurückliegen, und wahrscheinlich haben die ältesten Gebirge die ganze Erde bedeckt. Wie ja auch die erste Anlage jener Tiefen, in welchen sich die Weltmeere sammelten, auf uralte Verschiebungen in der Erdrinde zurückzugehen scheint.

2. Mechanischer Kreislauf des Wassers. Der Wärmezufuhr von der Sonne verdanken wir im wesentlichen die Bewegungen der Atmosphäre und des Wassers auf der Erde. Wir verdanken ihr auch die Entwickelung der Lebewelt.

Unter dem Einfluß der klimatischen Wärme verdunstet das Wasser in den Meeren, Seen und Flüssen. Es steigt in die Atmosphäre und wird nun von den Winden weitergetragen, um anderwärts als Tau, Regen, Schnee und Eis wieder niederzufallen und von neuem den Wasseransammlungen zuzufließen. Ungefähr ~~360000 cbm~~ nehmen nach Meinardus und anderen an diesem Kreislauf dar. Drei Viertel dieser Wassermenge fällt aber wieder unmittelbar in das Meer und nur ein Viertel erreicht das feste Land. Das erstere macht also einen sehr kleinen, das letztere einen größeren Kreislauf. Aber auch das letzte Viertel vollendet seinen Kreislauf nur zum kleineren Teile unmittelbar, denn ein erheblicher Teil verdunstet sofort wieder, um anderwärts wieder niedergeschlagen zu werden, und ein anderer erheblicher Teil dringt in den Boden ein, um erst nach längerem oder kürzerem Wege entweder als Grundwasser das Meer zu erreichen oder in Form von Quellen wieder an die Oberfläche und so in Bäche und Flüsse zu gelangen. In den Tiefländern Mitteleuropas z. B. verdunsten im Sommer und bei Tage wenigstens 50 bis 60% wieder und gehen von neuem in die Atmosphäre zurück. Von dem Reste dringen 16 bis 26% in den Boden ein und das übrige fließt auf dem Boden ab, um unmittelbar in Bäche und Flüsse und so in das Meer zu gelangen. Freilich haben wir dabei auch der Ansammlungen von Schnee und Eis in den höheren und in den arktischen Lagen zu gedenken. Sie legen nur sehr langsam den genannten Weg zurück. Das in den Boden eindringende Wasser gelangt auch nicht seiner ganzen Menge nach wieder in die Heimat zurück, sondern ein Teil wird verbraucht zur Bildung wasserhaltiger Mineralien.

Dieser Kreislauf des Wassers ist am ehesten vergleichbar dem Kreislauf des Blutes im Körper der Tiere — das Meer ist das Herz, die Wolkenzüge die Arterien, die Bäche und Flüsse die Venen. Er erfüllt auch eine ähnliche Aufgabe, denn er wirkt befruchtend auf die Erde, indem er zur Existenz von Lebewesen eine Vorbedingung bildet. Er ist aber auch in anderer Weise noch von der allergrößten Bedeutung für das Wirtschaftsleben der Menschen, denn das Wasser fällt zum großen Teile auf die durch den Energieverlust der Erde aufgerichteten Höhen und Gebirge. Von dort nach der Tiefe fließend, stellt das Wasser eine gewaltige lebendige Kraft dar, welche im wesentlichen umgewandelte Sonnenenergie ist. Rehbock hat ausgerechnet, daß die Wasserkräfte der Erde ~~in jeder Sekunde~~ den Betrag von 8 Milliarden Pferdekräften ausmachen, und dies ist eine Leistung, welche, durch Verbrennen von Kohlen erzeugt, nach Engler in kaum 50 Jahren den gesamten Kohlenvorrat der Erde aufzehren würde.

Daß dieser Kreislauf des Wassers nicht ganz vollkommen ist, nicht ganz ohne Verlust verläuft, haben wir vernommen, daß er Anfang und Ende hat, werden wir später noch erfahren.

3. Kreislauf des Salzes. An diesen Kreislauf des Wassers schließt sich ein anderer an oder ist vielmehr mit ihm verbunden. Das ist der Kreislauf der Salze des Meerwassers. Das Meer verliert nämlich Wasser nicht bloß durch Verdunstung, sondern auch durch die Aufpeitschung im Sturm und in der Brandung. Da werden kleine Wasserteile in die Luft gebracht und vom Winde landeinwärts entführt. Diese Wasserteilchen nehmen natürlich den Salzgehalt mit sich und so gelangen erhebliche Mengen der Meeressalze auf das feste Land und von dort in die Flüsse, durch die sie wieder dem Meere zugeführt werden können. Darum ist das Regenwasser salzhaltig — sogenanntes zyklisches Salz. Alle Flüsse sind salzhaltig und Posepny hat seinerzeit versucht den ganzen Salzgehalt der Flüsse auf solches zyklisches Salz zurückzuführen. Das ist wohl nicht ganz richtig, auch dann nicht, wenn man einen guten Teil des Salzes aus salzhaltigen, früher aus dem Meere abgesetzten Schichten ableitet. Dieses Salz hätte dann ebenfalls einen Kreislauf durch-

gemacht. Zwar sind Gewässer, die aus Eruptivgesteinen (z. B. aus Graniten) kommen, außerordentlich salzarm, aber immerhin müssen doch die vulkanischen Emanationen, die, wie wir später hören werden, große Mengen von Chlor, Salzsäure und Schwefelsäure liefern, die Veranlassung zur Neubildung von Meeressalzen werden, und es mag so der wesentlichste Teil des Salzgehaltes der Flüsse aus salzdurchtränkten Schichten, ein kleinerer Teil aus juvenilem Salz der vulkanischen Emanationen und ein letzter Teil aus dem obengenannten eigentlich zyklischen Salz bestehen. Dabei wollen wir nicht vergessen, daß auch durch die Abfallprodukte von Menschen und Tieren den Flüssen erhebliche Mengen von Chlornatrium zugeführt werden. Den Anteil des eigentlich zyklischen Salzes, also des Salzes, das aus dem Meere auf dem Luftwege den Flüssen zugeführt wird, schätzt man auf etwa ein Zehntel des ganzen Salzgehaltes der Flüsse. Ueber die Menge dieser Salze kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man hört, daß Clarke allein die aus den Meeressalzen (NaCl, KCl, $MgCl_2$ usw.) stammende Chlormenge, die jährlich durch Regen und Schnee dem festen Lande zugeführt wird, auf 2 bis 20 t für den Quadratkilometer Landes schätzt. Sie ist natürlich größer in Küstenstrichen, kleiner im Innern der Festländer.

Wir haben hier somit eigentlich zwei Kreisläufe, die aufs innigste miteinander verknüpft sind. Dem einen gehört das Salz an, welches aus dem Meere stammt, in Schichten abgelagert, vom Wasser wiedergelöst oder vom Menschen abgebaut und verbraucht durch die Flüsse dem Meere wieder zugeführt wird. Dem anderen gehört das eigentlich zyklische Salz an.

Dieser Kreislauf ist von viel geringerer Bedeutung als der vorhergehende, aber immerhin ist er nicht ganz bedeutungslos für den Haushalt der Pflanzen, denn aus den vom Regen mitgebrachten Salzen des Meeres vermag der Verwitterungsboden das Kali zu adsorbieren und den Pflanzen nutzbar zu machen.

Es ist auch dieser Kreislauf nicht ganz vollständig, weil einerseits die quantitative Zusammensetzung der Salze nicht dieselbe bleibt und weil andererseits ein großer Teil dieser Salze auf abflußlose Gebiete entfällt, aus denen ihn das Wasser nicht wieder abführt. Natürlich hat er auch mit dem Kreislauf des Wassers Anfang und Ende.

4. **Mechanischer Kreislauf der Gesteine.** Ein dritter Kreislauf schließt sich ebenfalls enge an den Kreislauf des Wassers an, wenn gleich bei ihm auch dem Winde eine gewisse Rolle zukommt. Es ist dies der Kreislauf der Bildung und Einebnung des Reliefs der Erdoberfläche. Wir haben gesehen, daß der Wärmeverlust der Erde Berg und Tal, Höhen und Tiefen geschaffen hat und noch heute schafft, und wir haben weiter gehört, daß das Wasser mit großer lebendiger Kraft von den Höhen nach den Tiefen fließt. Da nimmt es denn die an der Oberfläche verwitterten Gesteine mit, um so größere Blöcke, je stärker das Gefälle ist, um so größere Massen, je größer die Wassermasse ist, Tag und Nacht, jahraus, jahrein. Durch gegenseitige Reibung werden die Massen immer mehr zerkleinert und schließlich als feiner Schlamm dem Meere zugeführt. Wie groß diese Mengen sind, mag aus nachstehender Tabelle ersehen werden, in welcher die Wasserführung und die Menge der festen Bestandteile angegeben ist, welche einige Flüsse dem Meere zuführen.

Fluß	Wasserführung in cbm pro Sekunde	Menge der mitgeführten festen Stoffe in cbm pro Jahr
Jangtsekiang	21 810	182 000 000
Laplata	19 820	44 000 000
Mississippi	17 500	211 500 000
Donau	8 502	35 540 000
Ganges	5 762	18 030 000
Hoanglo	3 285	472 500 000
Po	1 735	11 480 000
Pei-ho	220	2 266 000
Themse	65	528 300

Aber auch die Brandung arbeitet hier mit. Immerwährend drängen die Meereswellen gegen das Ufer und langen landeinwärts, zerstören die Gesteine und schütten das zerstörte Material am Meeresgrunde auf. Ebenso arbeiten die Winde am Land und tragen den Sand und Staub weiter, im Grunde genommen auch dem Meere. den Tiefen zu. So kommt das Gesteinsmaterial, das einst aus den Tiefen des Weltmeeres oder aus dem Schoße der Erde entstiegen war, wieder in die Tiefen, füllt diese aus, und es wird das Relief der Erde eingeebnet. In — geologisch gesprochen — sehr kurzer Zeit wäre dieses Werk vollbracht, wenn nicht aus den Tiefen des Weltmeeres immer neue Gebirge aufsteigen würden und jene Kräfte ihre Arbeit von neuem beginnen müßten. Daß dieser Kreislauf seit dem Bestehen der Erde mindestens schon zum vierten Male im Gange ist, haben wir oben gesehen.

Wie wir gehört haben, nehmen aber die Gebirgsbildungen im Laufe der Erdgeschichte an Großartigkeit ab und damit natürlich auch dieser Kreislauf, der mit der Abtragung des letzten Gebirges sein Ende erreicht und mit dem ersten Regen seinen Anfang genommen hat.

Auch dieser Kreislauf hat eine gewisse Bedeutung für die Menschheit, denn er erschließt immer wieder neue Erdschichten und beut deren Schätze dem Menschen dar, zum Teil in Form von nutzbaren Mineralien, zum Teil in Form neuen jungfräulichen Ackerbodens.

Er ist so wenig vollkommen, wie die vorhergehenden, denn es ist weder in Qualität noch in Quantität dasselbe Gestein, welches dem Meere zugeführt wird und ihm dann wieder als Gebirge entsteigt.

Chemische Kreislaufvorgänge. Bei all den bisher besprochenen Kreisläufen nun hat man im wesentlichen mechanische Vorgänge, die ihre Entstehung der Störung mechanischer Gleichgewichte verdanken. An sie schließen sich andere an, die man mehr als chemische Prozesse bezeichnen kann, deren Ursache in Gleichgewichtsstörungen beruhen, welche durch Aenderung von Temperatur und Druck hervorgerufen werden. Auch ein anderer charakteristischer Unterschied zwischen den seither besprochenen und den folgenden Kreisläufen läßt sich finden: Während nämlich seither die Energiezufuhr von der Sonne eine wesentliche Rolle spielte, ist dies bei den nun zu besprechenden Kreisläufen nicht mehr der Fall, und wir haben es wesentlich mit irdischen Energieverschiebungen zu tun. Wir haben dabei allgemein folgende Tatsachen zu beachten: Nach der übereinstimmenden Meinung der Geologen war die Erde einst im glühend-gasförmigen Zustand, ging dann in den feurig-flüssigen über und kühlte sich immer mehr bis auf den heutigen Zustand ab. Wie hoch die Temperatur früher einmal gewesen sein mag, läßt sich heute noch nicht entscheiden, doch mag sie an der Oberfläche wohl mehr als 3000° betragen haben, während sie im Innern viel höher war. Auch heute nimmt die Temperatur nach dem Erdinnern zu und das Innere ist sicherlich heute noch 3000° warm. Es ist auch anzunehmen, daß die Abkühlung der Erde immer weiter fortschreitet. Weiterhin wissen wir, daß der Druck mit der Tiefe steigt, und wenn man auch keine Mittel hat, den im Erdinnern herrschenden Druck genau zu bestimmen, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß er dort Millionen von Atmosphären beträgt. Außerdem ist nicht zu vergessen, daß bei der Aufrichtung der Gebirge ein gewaltiger Ueberdruck entstehen kann. Diese beiden Umstände also, Aenderung von Temperatur und Druck, sind für das Folgende ausschlaggebend, denn die irdischen Stoffe sind bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit, bezüglich der Gruppierung ihrer kleinsten Teilchen von ihnen abhängig. Jede chemische Verbindung ist ein Produkt des Gleichgewichtes bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck. Aendert man eine dieser Bedingungen, dann wird das Produkt metastabil und es können neue Reaktionen stattfinden.

5. Chemischer Kreislauf des Wassers. Betrachten wir nun aus diesen Gesichtspunkten die Bestandteile unserer Erde, so ist es wieder das Wasser, mit dem wir beginnen. Woher kommt es, wohin geht es? das sind die beiden zu beantwortenden Fragen.

Unsere Erde wird zusammengehalten durch die Schwerkraft. Nur solche Körper können auf der Erde zurückgehalten werden, deren molekulare Eigengeschwindigkeit die Schwerkraft nicht zu überwinden vermag. So kann die Erde nach August Ritter keine Wasserstoffatmosphäre besitzen, wenn sie jemals an ihrer Oberfläche mehr als 1404,4° C warm war, ja nach den Rechnungen von Johnston Stoney ist sie auch heute nicht imstande Wasserstoff oder Helium dauernd zurückzuhalten, ~~weil~~ die Gasmoleküle mehr als 11 km Sekundengeschwindigkeit besitzen und so ihr Auftrieb stärker ist, als die ihm entgegenwirkende Schwerkraft. Der gleiche Grund verhindert auch die Gegenwart von Wasserdampf auf einer mehr als 3000° warmen Erde. Aber es gibt noch andere Gründe, welche die Gegenwart des Wassers bei so hoher Temperatur unmöglich machen. Die großen Mengen gediegenen Eisens, die höchst wahrscheinlich im Erdinnern vorhanden sind und ebenso die großen Mengen von Eisenoxydul, welche alle Gesteine enthalten, würden das Wasser zur Bildung von Eisenoxydul aus dem gediegenen Eisen und zur Bildung von Eisenoxyd aus dem Oxydul zersetzen (Gautier). Ja sogar die wasserfreien Silikate würden sich nach Marc so umsetzen, daß sich mit dem Wasser bei so hoher Temperatur Kieselsäurehydrat und Metallhydrate bilden würden. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß die Erdatmosphäre zuerst wasserfrei war. Da nun nach den Untersuchungen von A. Brun auch der heutige Vulkanismus überall da wasserfrei ist, wo nicht oberirdisches Wasser in den Vulkan eindringt, so muß das Wasser entstanden sein zu einer Zeit, als die Erde ihre heißeste Periode hinter sich hatte und noch nicht mit einer festen Rinde bedeckt war. Es ist entstanden durch den Rücklauf der oben genannten Prozesse und das Verbrennen des dabei etwa entstandenen Sauerstoffs mit den im Magma nachgewiesenen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Es ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß beim Festwerden der Rinde der glutflüssigen Erde eine Wasserdampfatmosphäre mit beigemischter Kohlensäure vorhanden war. Nachdem nun die Erdoberfläche bis auf 258° C abgekühlt war, bildete sich das erste Wasser auf ihr, und

damit begann der früher beschriebene Kreislauf.

Die zweite Frage ist nun die: verbleibt das Wasser auf der Erde oder verschwindet es wieder? Wir haben gehört, daß aus dem Schmelzfluß im allgemeinen wasserfreie Silikate kristallisieren, d. h. Mineralien mit negativer Wärmetönung. Diese gehen bei sinkender Temperatur nach dem Gesetz von der Wärmetönung in solche mit positiver Tönung über. Die wasserhaltigen Silikate haben eine positive Wärmetönung und müssen sich demnach bei sinkender Temperatur aus den wasserfreien bilden und bilden sich auch, wie die Erfahrung lehrt. Bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 10% würden bereits 5000 Millionen cbkm (das ist $^1/_{10}$ der steinigen Rinde der Erde) eines solchen Silikates den ganzen Wasservorrat der heutigen Erde enthalten. So muß im Laufe der Zeit der ganze Wasservorrat verbraucht werden, denn mit sinkender Temperatur des Erdinnern dringt das Wasser immer tiefer in die Rinde ein und kann in größeren Tiefen verbraucht werden.

Damit hat das Wasser auf der Erde auch seinen großen Kreislauf vollendet. Es war gebunden an die Gesteine, wurde frei und wird wieder gebunden — freilich in etwas anderer Form.

6. Chemischer Kreislauf der Kohlensäure. Wenden wir uns nun den atmosphärischen Gasen zu, so spielt unter ihnen in der ersten Zeit der Erstarrung der Erde nächst dem Wasserdampf zweifellos die Kohlensäure die erste Rolle. Schon bei der Entstehung des Wassers mag eine erhebliche Menge Kohlensäure in die Atmosphäre gelangt sein, aber mit dem Beginn der Kristallisation des irdischen Magmas geht die Kohlensäureproduktion ins Ungemessene. Nach den Untersuchungen von A. Brun und vielen anderen ist die Kohlensäure (und das Kohlenoxydgas) dasjenige Gas, welches von den vulkanischen Emanationen in größter Menge geliefert wird. Im selben Maße, wie der Wasserdampf der Atmosphäre kondensiert wird, nimmt die Menge der Kohlensäure zu. Sie erreicht beim Entstehen der ersten Meere ein gewisses Maximum in der Atmosphäre, weil das Meerwasser erhebliche Mengen davon zu absorbieren vermag, um so mehr, je kälter das Wasser und je tiefer die Meere werden. Die Zunahme der Kohlensäure würde immer weiterschreiten, wenn nicht ein Verbrauch eintreten würde. Der Verbrauch erfolgt in zweierlei Weise.

Einerseits wird bei tieferer Temperatur die Kohlensäure eine stärkere Säure als die Kieselsäure und so bilden sich aus den Silikaten Karbonate der Erdalkalimetalle neben freier Kieselsäure und jene werden in Form von Kalksteinen zum Absatz gebracht, d. h. die Kohlensäure wird wieder dauernd gebunden. Andererseits fällt in diese Zeit die Entwickelung der ersten, kohlensäureassimilierenden Organismen und die Kohlensäure wird dadurch unter Produktion von Sauerstoff verbraucht. Wenn nun auch in den Organismen pflanzlicher Natur ein Kreislauf der Kohlensäure stattfindet, so endet dieser doch mit einem Ueberschuß von Sauerstoff, weil erhebliche Mengen von Kohlenstoff in der Erde als Graphit, Bitumen und Kohle festgelegt werden. Freilich kann dieser Ueberschuß nicht die große Menge des Sauerstoffs auf der Erde erklären, doch werden wir hierauf später zurückkommen. Jetzt wollen wir bei der Kohlensäure verbleiben, deren endgültiger Verbrauch uns interessiert. Der bereits erwähnte chemische Verbrauch, die Bindung an Kalk insbesondere, dauert fort, ja er wird größer und größer, denn es beteiligen sich Pflanzen und später auch Tiere an der Darstellung, indem sie Skelette und Schalen aus solchem Material bauen und bei ihrem Tode Schichten von Kalkstein bilden. Nach Clarke werden alljährlich im Meere etwa 1400 Millionen Tonnen Kalksteine gebildet, was einen Verbrauch von 600 Millionen Tonnen Kohlensäure entspricht. Heute schon liegen in der Erde 60 bis 120 m Kalkstein rund um die ganze Erde und darin ist 150000 bis 300000 mal so viel Kohlensäure gebunden, als heute in der Atmosphäre vorhanden ist. Die Luft enthält heute etwa 2,5 Billionen Tonnen Kohlensäure, das Weltmeer aber nach J. Murray etwa 60 Billionen Tonnen. Wir haben demnach im Meere den großen Regulator für den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu suchen. Trotz alledem würde aber in verhältnismäßig kurzer Zeit dieser große Vorrat an Kohlensäure verbraucht sein, wenn nicht durch die vulkanischen Emanationen andauernd neue, juvenile Kohlensäure geliefert würde. Wie wir aber gehört haben, nehmen die vulkanischen Erscheinungen mit der Eigenwärme der Erde ab und darum muß auch die einst im irdischen Magma gebundene, später daraus befreite Kohlensäure durch Kalkbildung völlig verbraucht, wieder im Schoße der Erde gebunden werden. Der Kreislauf der Kohlensäure ist zu Ende.

7. Chemischer Kreislauf des Sauerstoffs. Wie wir schon früher gehört haben, ist es nicht möglich, daß die Erde ehemals, so lange sie im Schmelzfluß war, eine Sauerstoffatmosphäre besaß, weil der Sauerstoff einerseits auf der Erde so wenig zurückgehalten werden konnte, wie heute der Wasserstoff, und weil er andererseits zur Oxydation des Eisens der Erde verbraucht worden wäre, denn nach A. Brun haben

alle vulkanischen Produkte, ebenso wie die Erde selbst, einen reduzierenden Charakter. Wir haben demnach nach chemischen Prozessen Umschau zu halten, welche den Sauerstoff schaffen konnten. Wir haben schon gehört, daß die Vegetation der ersten Flora der Erde mit einem Ueberschuß von Sauerstoff arbeitete, indem ein Teil des Kohlenstoffs in Form von Kohlen festgelegt wurde. Da man nun nach Engler den gesamten Kohlenvorrat der Erde auf 3 Billionen Tonnen schätzt, so könnten, wenn man ihren Kohlegehalt zu 75% annimmt, höchstens 10 Billionen Tonnen Sauerstoff auf diese Weise entstanden sein. Auch wenn wir noch das in der Erdkruste vorhandene Bitumen (Petroleum, Asphalt usw.) hinzurechnen, kommen wir kaum auf mehr als das Doppelte der vorgenannten Zahl. Auf der Erde haben wir aber heute rund 1200 Billionen Tonnen Sauerstoff und so müssen wir entweder annehmen, daß die Vegetation mit einem Gewinn an Sauerstoff arbeitet (z. B. Kohlenwasserstoffe geliefert hat, die unsere Erde verlassen haben) und der heute vorhandene Sauerstoff die Summierung dieses Gewinnes durch wenigstens 100 Millionen Jahre darstellt. Oder aber wir müssen noch eine andere Quelle von Sauerstoff suchen. Diese Quelle könnte in zwei Umständen gefunden werden: Eines der Hauptgase, welche aus Vulkanen zur Emanation kommen, ist das Chlor. Dieses vermag sich bei hoher Temperatur mit dem Wasserstoff des Wassers zu verbinden und Sauerstoff frei zu machen. Dies ist der eine Umstand. Ferner wissen wir, daß glühendes Eisen ebenfalls Wasser zu zersetzen vermag und freien Wasserstoff liefert. Der Wasserstoff entwich von der Erde und es ist nicht unwahrscheinlich, daß beim Eindringen des Eisenoxyds in heißere Schichten wieder Sauerstoff frei wurde. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Herkunft des Sauerstoffs keineswegs klar ist.

Sobald nun tierisches Leben auf der Erde beginnt, tritt auch ein Sauerstoffverbrauch ein, doch dürfte bei der innigen Relation, die heute zwischen Tier nnd Pflanzenleben besteht, kaum eine erhebliche Verminderung stattgefunden haben. Es ist ein anderer Vorgang, welcher große Verluste bedingt und allmählich den gesamten Sauerstoff aufzehren wird: Alle Gesteine und besonders die Eruptivgesteine enthalten große Mengen von Eisenoxydul, zu dessen Ueberführung in Eisenoxyd der Sauerstoff der Atmosphäre lange nicht ausreicht. Schon die Oxydation der Hälfte des in den Sedimentgesteinen noch vorhandenen Eisenoxyduls würde den gesamten Sauerstoff verbrauchen. Da heute wohl schon der Verbrauch die Produktion überwiegt, so ist es glaublich, daß in einer vergangenen Zeit mehr Sauerstoff in der Atmosphäre war und daß ein Tag kommen wird, wo aller Sauerstoff wieder in der festen Erdrinde gebunden sein wird. Sein Kreislauf ist vollendet.

8. Stickstoff. Da nun diese großen Kreislaufvorgänge des Wassers, der Kohlensäure und des Sauerstoffs die wichtigen kleinen Kreisläufe der organischen Welt umschließen, so liegt es nahe, im Zusammenhang damit noch ein anderes, für die Organismen ebenfalls höchst wichtiges Gas zu betrachten: den Stickstoff.

Nimmt man mit A. Brun an, daß in jedem Kilogramm irdischen Magmas 15 ccm freier Stickstoff und 50 mg Salmiak enthalten sind, so würde die Kristallisation eines die ganze 510 Millionen Quadratkilometer umfassende Erdoberfläche 1 m hoch bedeckenden Schmelzflusses 25500 Millionen Tonnen freien Stickstoffs und etwa 17900 Millionen Tonnen Salmiakstickstoffs liefern. Da die Atmosphäre etwa 3800 Billionen Tonnen Stickstoff enthält, so müßte die Erde etwa 80 bis 90 km tief erstarrt bezw. kristallisiert sein, was nicht allzuweit von der Wirklichkeit abweichen dürfte. Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß gleichzeitig mit Kohlensäure auch Stickstoff, wenn auch in geringerer Menge in die Atmosphäre gelangt ist. Hierher gehört aber nur der aus dem Magma entweichende freie Stickstoff. Der Salmiak wird zunächst auf der Erde niedergeschlagen, bedeckt die heiße Kruste wie Schnee. Erst das kondensierte Wasser löst den Salmiak auf und bildet Salmiakhaltige Meere. Von dem Augenblick an, in welchem sich das Pflanzenleben auf der Erde entwickelt, wird der Salmiak verbraucht. Da aber bei der Verwesung der Pflanzen freier Stickstoff gebildet wird, so tritt jetzt eine starke Zunahme dieses Gases in der Atmosphäre ein. Ein dauernder Verbrauch an Stickstoff ist nicht bekannt. Zwar wird durch die elektrischen Entladungen ein Teil des atmosphärischen Stickstoffs mit dem Sauerstoff vereinigt und durch Regen und Schnee niedergeschlagen — nach Clarke sind es für die feste Erdrinde alljährlich etwa 68 Millionen Tonnen, aber ein Teil ist in Form von Ammoniak in der Atmosphäre vorhanden — und ein anderer Teil wird auch durch nitrifizierende Bakterien direkt gebunden, aber dieser Stickstoff wird durch die Verwesungsvorgänge der Organismen der Luft wieder zugeführt, so daß ein dauernder Verbrauch nicht zu ersehen ist. Der Stickstoff würde demnach einen Kreislauf wie die anderen wichtigen atmosphärischen Gase nicht haben, wenn er nicht vielleicht nach dem Aufhören organischen Lebens auf der Erde durch elektrische Entladungen weiter oxydiert

würde und in Form von Nitriten und Nitraten festgelegt werden könnte.

9. Kreislauf der Salz- und Schwefelsäure. Das bisher Besprochene sind sehr langsam verlaufende Vorgänge, denen wir nun einige schneller verlaufende anschließen wollen, weil ihr Beginn mit jenen zusammenfällt und es sich ebenfalls zuerst um vulkanische Emanationen handelt. Neben der Kohlensäure und dem Stickstoff oder seinen Verbindungen kommen nämlich aus den Vulkanen noch verhältnismäßig große Mengen von Chlor, Salzsäure, schwefeliger und Schwefelsäure, auch erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen zur Emanation. Das Chlor oxydiert sich schnell zu Salzsäure, die schwefelige zu Schwefelsäure, so daß wir nur diese beiden Säuren betrachten wollen. Beide sind bei niedriger Temperatur stärkere Säuren als die Kieselsäure, sie zerstören demnach die Silikate, bilden freie Kieselsäure neben den entsprechenden Salzen der Alkalien und des Kalkes nebst der Magnesia. Diese Salze sind leicht löslich und werden im allgemeinen durch die Flüsse dem Meere zugeführt. Es tritt daher im Laufe der Zeit eine Anreicherung der Salze im Meere ein. Nur entspricht die Zusammensetzung der Meeressalze keineswegs dem Verhältnis der Säuren, die aus den Vulkanen zur Aushauchung gelangen. Sie ist verschoben zugunsten des Chlors und der Salzsäure. Dies hat seinen Grund darin, daß die Schwefelsäure nicht aber das Chlor so an dem Kreislauf in den Organismen teilnimmt, daß ein dauernder Verlust stattfindet. Bei der Verwesung der Organismen bildet sich Schwefelwasserstoff oder freier Schwefel. Der Schwefel bildet Ablagerungen in der Erdrinde, der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit den Schwermetallen, besonders Eisen, zu Sulfiden, welche ebenfalls in der Erde festgelegt werden. Ob freilich auf solche Weise die gesamte Menge der Schwefelsäure festgelegt werden kann, bleibt sehr fraglich. Der etwa verbleibende Rest aber wird mit den Chloriden in Form von Salzlagern abgesetzt werden im selben Maße, wie einstens das Wasser der Erde verbraucht wird. So mag dann auch hier wieder in der Erde festgelegt sein, was einst in anderer Form ihrem ursprünglichen Magmenbestande angehört hat.

10. Kohlenwasserstoffe. Noch einige Worte seien den Kohlenwasserstoffen gewidmet. Nach den Untersuchungen von A. Brun darf es für erwiesen gelten, daß die ersten organischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, ebenfalls ihre Entstehung dem Vulkanismus verdanken. Er hat sie in den Emanationen sowohl, als in frischen vulkanischen Gesteinen nachgewiesen — ein Kilogramm Gestein von Lipari enthielt 22 bis 25 mg, ein Kilogramm Osidian von Mexiko sogar 135 mg solcher organischer Substanz. Diese organische Substanz wird in der Erde teilweise als Graphit festgelegt, teilweise verbrennt sie im Laufe der Zeit ebenso wie alle Kohlen und alle Bitumina zu Kohlensäure, die ihrerseits dann eine Festlegung als Kalkkarbonat erfährt. Es ist dies ein Kreislauf der vor Entstehung der ersten Lebewesen auf der Erde begann, und über die Lebewesen mit deren völligem Verschwinden zu Ende geht.

11. Chemischer Kreislauf der Gesteine. Zu Beginn dieses Artikels haben wir von einem mechanischen Kreislauf der Gesteine gehört. Wir haben gesehen wie immer neue Gebirge dem Meere entsteigen und wie diese Gebirge immer wieder abgetragen und den Tiefen des Meeres zugeführt werden. Wir haben auch schon gesehen, wie die ersten Gesteine der Erde aus dem Schmelzfluß entstanden und das Wasser erst später zur Wirkung gelangte. Wir haben gehört, wie Druck und Temperatur der Erde von außen nach innen steigen, wie die Temperatur der Erde im Laufe ihrer Entwickelung abgenommen hat. Aus diesen Verhältnissen folgen nun Veränderungen der Gesteine und Mineralien, welche ja Produkte eines chemischen Gleichgewichtes sind. Diese Veränderungen können ebenfalls mit einem Kreislauf verglichen werden. Sie sind bedingt durch zwei Gesetze, die man als Temperaturgesetz und als Volumgesetz bezeichnen kann. Das erstere, auch Gesetz der Wärmetönung genannt, besagt, daß sich bei erhöhter Temperatur Stoffassoziationen mit negativer, bei erniedrigter Temperatur solche mit positiver Wärmetönung bilden. Das zweite Gesetz sagt aus, daß sich unter erhöhtem Druck diejenigen Stoffassoziationen bilden, welche den kleinsten Raum einnehmen. Beachtet man neben diesen beiden Gesetzen noch die Tatsache, daß aus dem Schmelzfluß wesentlich nur Silikate entstehen und daß in der Kälte die übrigen Säuren (Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure) stärker sind als die Kieselsäure, so läßt sich die Aenderung der Gesteine völlig verstehen.

Die wasserfreien Silikate (negative Wärmetönung) der Eruptiven gehen in wasserhaltige (positive Wärmetönung) über. Die stärkeren Basen Alkalien und Erdalkalien, auch das Eisenoxydul treten aus den Silikaten aus, bilden Karbonate, Chloride, Sulfate usw. neben freier Kieselsäure (Quarz), das Eisenoxyd geht in das Hydrat über, nur die Tonerde verbleibt im wesentlichen an die Kieselsäure gebunden in Form eines Hydrates, das man Ton nennt. So erklärt es sich, daß man statt der ursprünglich allein vorhandenen Eruptivgesteine eine zweite Klasse, die der Sedimente erhält,

welche sich in vier große Gruppen teilen läßt: I. Tongesteine, welche den Hauptanteil der Sedimente bilden; II. Sandsteine, die im wesentlichen aus Quarz aufgebaut sind; III. Karbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens; IV. die Salzgesteine, d. h. Chloride und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien. Die Bildung der III. und IV. Gruppe geht durch die Lösung hindurch und sie erfüllen auf diesem Wege allerlei wichtige Aufgaben bei den Kreislaufvorgängen der organischen Natur. Die erste Gruppe stellt das wichtigste Substrat des Ackerbodens dar und hat die Eigentümlichkeit im Laufe der Zeit durch Adsorption einen Teil der verlorenen Alkalien und Erdalkalien, besonders aber Kali wieder aufzunehmen.

Gelangen nun die an der Erdoberfläche gebildeten Gesteine durch Ueberlagerung wieder in größere Tiefen unter erhöhten Druck und Temperatur oder erhöhen sich Druck und Temperatur bei der Gebirgsbildung, so treten Veränderungen ein, welche auch eine Art des Kreislaufes darstellen: Wasserhaltige Verbindungen (positive Wärmetönung) gehen wieder in wasserfreie (negative Wärmetönung) über; es entstehen wieder Alkali- und Erdalkalisilikate nach dem Gesetz vom kleinsten Volumen, kurzum die Gesteine nähern sich nach Aussehen und Bestand wieder den Eruptiven, eine Art Kreislauf ist mit der Bildung dieser III. Klasse von Gesteinen, der metamorphischen Gesteine beendet.

12. Schlußbetrachtung. Innerhalb der von uns dargestellten großen anorganischen Kreisläufe spielen sich nun die kleineren und vollkommeneren organischen Kreisläufe ab. Jeder ist gleichsam ein Stück des anderen und gleichzeitig ein Stück der Erdgeschichte und daraus schon ergibt sich, daß sie nicht ganz vollkommen sein können, denn die Geschichte der Erde schreitet unaufhaltsam weiter. Es fragt sich daher, ob das Ende der betrachteten Kreisläufe auch das Ende der Erde bedeutet oder ob auch sie nur Stücke eines anderen großen Kreislaufes seien. Das letztere scheint nach den neuesten Erfahrungen wahrscheinlich. Wir wissen, daß bei den gegenwärtig an der Erdoberfläche herrschenden Verhältnissen (Temperatur und Druck) eine Reihe von Elementen in Produkte zerfallen, welche sich im Weltenraum zerstreuen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß eine Anzahl von Elementen diesen Weg schon gegangen ist. Müssen wir demnach annehmen, daß unsere Elemente bei hohen Temperaturen aus einfacheren Stoffen entstanden sind und daß sie bei niedrigeren Temperaturen, metastabil werdend wieder, in jene einfacheren Stoffe zerfallen, so könnte das Schicksal der Erde wieder die Rückkehr zum Nebelfleck bedeuten, aus dem sie einstens hervorgegangen ist, weil ihr von irgendeiner Seite Energie zugeführt wurde. Der allmähliche Verlust der Energie bedeutet die Rückkehr zum Ausgangsstadium. Er schließt aber auch die Möglichkeit in sich, daß durch erneute Energiezufuhr der Kreislauf von neuem beginnt.

Literatur. *G.* ***Linck***, *Kreislaufvorgänge in der Erdgeschichte. Jena 1912.* — ***F. W. Clarke***, *The Data of Geochemistry, 2. Aufl. Washington 1911.* — ***A. Brun***, *Recherches sur l'Exhalaison volcanique. Genf 1911.* — ***C. Engler***, *Ueber Zerfallprozesse in der Natur. Leipzig 1911.* — ***H. Scholl***, *Die irdischen Energieschätze und ihre Verwertung. Leipzig und Berlin 1912.* — ***Svante Arrhenius***, *Das Werden der Welten. Leipzig 1909.* — ***R. Marc***, *Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre usw. Jena 1911.*

G. ***Linck.***

Kristallchemie.

Chemische Kristallographie.

1. Einleitung. Jeder Stoff tritt in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in verschiedenen Formarten auf. Die nähere Vergleichung lehrt, daß es nur zwei Gruppen mit wesentlicher Verschiedenheit gibt; ein Stoff befindet sich entweder im amorphen (glasartig, flüssig, gasförmig) oder im kristallisierten Zustand. Während Physik und Chemie als Endziel einen Einblick in den molekularen Bau der Stoffe überhaupt anstreben, stellt sich die Kristallographie diese Aufgabe speziell für die Stoffe im kristallisierten Zustand. Die Methoden der Kristallphysik sind jene der allgemeinen Physik; dagegen versagt der Versuch der Uebertragung der eigentlichen chemischen Methoden auf die Kristallchemie oder chemische Kristallographie. Der Grund hierfür liegt darin, daß man sich die Molekularhypothese, die Grundlage der reinen Chemie, aus dem Verhalten der Stoffe im gasförmigen Zustand ableitet, ohne Rücksicht auf einen Zustand mit vektoriellen Eigenschaften. Die eigentlichen molekularen Wechselwirkungen treten erst nach Zerstörung des Kristall-

baues in Erscheinung; unsere Kenntnis von etwaigen Reaktionen im kristallisierten Zustand beruht noch auf unsicheren Grundlagen. Direkte Eingriffe in das Molekül im kristallisierten Zustand kommen also nicht als Methode der kristallchemischen Forschung in Betracht. Das Untersuchungsverfahren ist vielmehr vorwiegend ein vergleichendes: Vergleich der Kristalle von Stoffen in Parallele mit der chemischen Zusammensetzung. Das allgemeine Ergebnis sind drei grundlegende Erscheinungen mit folgendem Inhalt:

a) Ein und derselbe Stoff kann mehrere kristallisierte Formen aufweisen, welche in der Gesamtheit der skalaren und vektoriellen Eigenschaften vollständig verschieden sind.

b) Verschiedene Stoffe können große Aehnlichkeit der Kristallform besitzen, welche dann parallel mit einer gewissen chemischen Aehnlichkeit dieser Stoffe geht.

c) Bei der Kristallbildung können unter Umständen zwei Stoffe eine gegenseitige Beeinflussung auch im kristallisierten Zustand erkennen lassen (Mischkristalle, sog. feste Lösungen, regelmäßige Verwachsungen).

Auf Grund einer systematischen Zusammenfassung dieser Erscheinungen an Stoffen im kristallisierten Zustand teilt man das Gebiet der chemischen Kristallographie gewöhnlich in drei Abschnitte; diese werden unterschieden als Polymorphie, Isomorphie und Morphotropie.

2. Polymorphie. 2a) Historisches. Die Beziehungen zwischen den beiden Mineralien Calcit und Aragonit stellten zu Anfang des 19. Jahrhunderts ein viel erörtertes, aber nur mangelhaft zu deutendes Problem der Kristallographie dar. Beide Mineralien haben dieselbe chemische Zusammensetzung (kohlensaurer Kalk, CO_3Ca), sind aber in physikalisch-kristallographischer Hinsicht völlig verschieden; dem Aragonit fehlt nicht nur die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Calcit; auch die Kristallformen beider Mineralien lassen sich auf keine Weise in einfache Beziehung zueinander bringen. Die nächstliegende Schlußfolgerung wäre gewesen, daß hier ein und derselbe chemische Stoff in zwei ganz verschiedenen Kristallarten vorliege. Dem widersprach aber R. J. Hauy, welcher damals die Kristallographie beherrschte. Er erkannte die Bedeutung der Kristallform eines Stoffes für dessen Identifizierung; als Folge davon entstand die Anschauung, daß kein Stoff mehr als eine Kristallform besitze. Für den selteneren Aragonit mußte also eine Erklärung gesucht werden. Diese wurde in einem kleinen Gehalt an Strontium gesucht, welcher mehrfach im Aragonit nachgewiesen wurde; Strontiumkarbonat (als Strontianit rhombisch, ähnlich wie Aragonit, kristallisierend) sollte sozusagen imstande sein, dem kohlensauren Kalk seine Form aufzuzwingen.

Da erhielt im Jahre 1821 E. Mitscherlich einen künstlich herstellbaren Stoff, das Mononatriumphosphat $PO_4NaH_2.H_2O$ bei der Kristallisation aus Wasser in zwei ganz verschiedenen Kristallarten. Ferner erhielt er bald darauf den Schwefel aus dem Schmelzfluß in monoklinen Kristallen, während die Auflösung in Schwefelkohlenstoff die gewöhnliche rhombische Form liefert.

Mitscherlich erkannte als Inhalt dieser Beobachtungen eine wirkliche Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Kristallisation eines Stoffes und nannte die Erscheinung Dimorphie. Später fand man Beispiele von Stoffen mit vier und noch mehr verschiedenen Kristallarten, so daß die erweiterte Bezeichnung Polymorphie eingeführt wurde.

2b) Begriff des Polymorphismus. Die verschiedenen Kristallarten, in welchen man viele Stoffe erhalten kann, bezeichnet man häufig als Modifikationen. Der Verschiedenheit zweier Modifikationen eines Stoffes besteht nicht nur in der vollständig verschiedenen Kristallform, sondern bezieht sich auf alle physikalischen Eigenschaften, z. B. Dichte, Schmelzpunkt, Löslichkeit, spezifische Wärme. Über die letzte Ursache der Erscheinung, welche natürlich in bestimmten Vorstellungen über den molekularen Bau zweier Modifikationen zum Ausdruck käme, liefert die experimentelle Untersuchung zwar nicht ein positives Ergebnis, wie etwa für die molekulare Beschaffenheit eines Stoffes im gasförmigen Zustand oder in Lösung; doch bestehen, wie sich weiter unten näher zeigen wird, bedeutende Analogien im wechselseitigen Verhältnis zweier Modifikationen einerseits und im Verhältnis einer Kristallart überhaupt zur Schmelze des betreffenden Stoffes. Schmelze und Kristall eines Stoffes unterscheiden sich aber hauptsächlich durch die physikalischen Eigenschaften; eine molekulare Verschiedenheit im chemischen Sinne tritt nach außen hin nicht in Erscheinung. Darum gelten Schmelze und Kristall nur als physikalisch verschiedene Zustände oder Phasen desselben Stoffes. Verschiedene kristallisierte Modifikationen dieses Stoffes weisen gegenüber der Schmelze immer (?) das gleiche Verhältnis auf (Identität der Schmelzen verschiedener Modifikationen); man bezeichnet darum diese verschiedenen kristallisierten Formarten einfach als verschiedene kristallisierte Zustände oder Phasen desselben Stoffes.

Außerdem häuft sich die Zahl der Stoffe mit mehreren Modifikationen um so mehr, je mehr Stoffe man untersucht und je ver-

schiedenartigeren physikalischen Bedingungen man sie unterwirft. Auch die sogenannten flüssigen Kristalle mancher Stoffe stellen verschiedenartige kristallisierte Modifikationen dar. Die Polymorphie muß also als allgemeine Erscheinung der Stoffe gelten.

Auf Grund der beiden geschilderten Tatsachen, Gleichwertigkeit verschiedener Modifikationen hinsichtlich ihres Verhältnisses zur Schmelze und allgemeine Verbreitung, wollen wir den Inhalt der Polymorphie in folgender Weise umschreiben: Polymorphie ist die Eigenschaft der Stoffe, in verschiedenen kristallisierten Zuständen oder Phasen auftreten zu können.

Man hat natürlich versucht, näher in das Wesen der Verschiedenheit zweier Modifikationen einzudringen. Diese Frage ist ein spezieller Bestandteil der allgemeineren Frage nach den Verschiedenheiten eines Kristalles gegenüber seiner Schmelze. Solange die Antwort auf letztere Hypothetisches enthielt, wird dies auch bei der ersteren der Fall sein. O. Lehmann (Zeitschr. f. Kristallographie 1877, 1) deutet mit der Bezeichnung „physikalische Isomerie“ auf die Möglichkeit der Anordnung eines und desselben chemischen Moleküles nach verschiedenen Raumgittern hin. Neuere Deutungsversuche gehen von der Assoziation der Flüssigkeiten aus. Assoziierte Flüssigkeiten enthalten mehrere Molekülarten in bestimmtem Gleichgewicht, welches sich mit den äußeren Bedingungen des Druckes und der Temperatur verschiebt. Verschiedene Gleichgewichtsstufen zwischen diesen Molekülarten, in Verbindung mit gesetzmäßiger Anordnung, wie es das Wesen des kristallisierten Zustandes erfordert, sollen nach A. Smits (Zeitschr. f. physik. Chemie 1911, 76, 421) in den verschiedenen Modifikationen vorliegen. Nach G. Tamann (Zeitschr. f. physik. Chemie 1913, 82, 172) können diese Molekülarten auch getrennt auskristallisieren und so Anlaß zur Bildung polymorpher Modifikationen geben; jede Molekülart kann aber auch noch der Anordnung nach verschiedenen Raumgittern unterliegen.

Bereits O. Lehmann wies darauf hin, daß die letzte Ursache der verschiedenen Formarten eines Stoffes schließlich doch in einer chemischen Verschiedenheit zu suchen sei. Dieser mit unserer obigen Definition nicht übereinstimmenden Auffassung schließt sich G. Linck an. Danach könnte man allerdings eigentlich nicht mehr von polymorphen Modifikationen eines Stoffes sprechen; die einzelnen Modifikationen hätten nur noch die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung, wären aber in Bezug auf Größe oder Bauweise des Moleküls verschieden und also eigentlich jede für sich als Stoff im chemischen Sinne zu bezeichnen. Die polymorphen Körper können nach G. Linck entweder im Verhältnis der Polymerie oder der Metamerie (Isomerie) stehen. Diese Auffassung trifft mit großer Wahrscheinlichkeit für eine Anzahl von Stoffen aus dem Mineralreich zu, welche man früher ohne weiteres als polymorphe Modifikationen bezeichnete. So stehen nach G. Linck die drei Mineralien Anatas, Brookit und Rutil mit der gleichen empirischen Zusammensetzung TiO_2 zueinander im Verhältnis der Metamerie. Von den drei Mineralien Andalusit, Disthen, Sillimanit mit der Zusammensetzung SiO_5Al_2 gelten die beiden ersteren unter sich als metamer, während das letztere polymer ist. In manchen Fällen deutete auf gewisse Unterschiede in chemischer Hinsicht eine Verschiedenheit bestimmter Reaktionen. So kann man den Kohlenstoff in der Form von Graphit mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure zu sogenannter Graphitsäure oxydieren, nicht dagegen in der Form von Diamant. Der kohlensaure Kalk (CO_3Ca) in der Form von Aragonit färbt sich nach W. Meigen mit Kobaltnitratlösung violett, was beim Calcit nicht der Fall ist.

Der Polymorphismus der Elemente, dessen große Häufigkeit auch die Gruppe Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut erkennen läßt, wurde als Allotropie bezeichnet, welcher Ausdruck jedoch als überflüssig wieder außer Gebrauch kam.

2c) Existenzbedingungen der Modifikationen. In Analogie mit der Umwandlung Kristall-Schmelze (Erstarren und Schmelzen) ist auch im allgemeinen eine direkte Umwandlung einer kristallisierten Modifikation in eine andere möglich, ohne Vermittelung der Schmelzung. Unter der Bedingung des gewöhnlichen atmosphärischen Druckes unterscheidet man hinsichtlich der gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit zwei verschiedene Fälle. Modifikationen vom Verhalten des rhombischen und monoklinen Schwefels sind enantiotrop. Erhitzt man den gewöhnlichen rhombischen Schwefel unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung (siehe S. 1064) langsam, dann geht er bei der ganz bestimmten Temperatur von 95,6° in die monokline Form über, vorausgesetzt daß keine Verzögerung die wahren Vorgänge verdeckt. Dieser monokline Schwefel existiert dann von 95,6° bis zu seinem Schmelzpunkt 119,5°. Geht man umgekehrt von höheren Temperaturen zu tieferen, dann erfolgt die umgekehrte Umwandlung monoklin → rhombisch wieder genau bei 95,6°. Der Umwandlungsvorgang ist also reversibel und an eine

ganz bestimmte Temperatur, die Umwandlungstemperatur (für den gewöhnlichen atmosphärischen Druck), gebunden. Im Falle der Enantiotropie kann man also zwei Modifikationen ohne Vermittelung des gelösten oder flüssigen Zustandes bei dieser bestimmten Temperatur ineinander überführen. Jeder Formart kommt ein bestimmtes, durch eine untere und eine obere Temperatur begrenztes Existenzgebiet zu.

Für den zweiten Fall stellen die beiden Modifikationen des Benzophenons ein leicht zu beobachtendes Beispiel dar. Kühlt man dessen Schmelze unter Vermeidung jeder Verzögerungserscheinung (Reiben, Zusatz von Kristallsplittern) ab, so erhält man beim Schmelzpunkt die gewöhnliche, gut kristallisierende Form. Erfolgt jedoch die Abkühlung vorsichtig und unter Ausschluß jeglicher Spur der gewöhnlichen Form, dann tritt leicht Unterkühlung auf. Aus der unterkühlten Schmelze kann spontan eine zweite Modifikation auskristallisieren, welche dann nach kürzerer oder längerer Zeit, rascher bei mechanischen Eingriffen (Reiben mit einem Glasstab), in die gewöhnliche Form übergeht. Auch ist der Vorgang an keine bestimmte Temperatur gebunden. Es gelingt nicht, umgekehrt die gewöhnliche Form direkt, ohne Lösung oder Schmelzung, in die zweite überzuführen. Modifikationen dieser Art stehen im Verhältnis der Monotropie. Dabei hat nur die gewöhnliche Modifikation ein eigentliches Existenzgebiet; die andere dagegen tritt nur gelegentlich unter Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln auf und ist immer bestrebt, in die eigentlich beständige Form überzugehen; letztere ist darum auch umgekehrt niemals imstande, direkt in die erstere sich umzuwandeln; die Umwandlung ist nur einseitig, nicht umkehrbar. Unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes kann also eine kristallisierte Modifikation auftreten, welche gewissermaßen in einem labilen Gleichgewichtszustand sich befindet. Von zwei monotropen Modifikationen ist die eine als labile zu bezeichnen; die besitzt die Tendenz, bei beliebiger Temperatur in die stabile Form überzugehen.

Auch zur weiteren Charakterisierung der Existenzfähigkeit enantiotroper Modifikationen unterscheidet man zweckmäßig zwischen einem labilen und einem stabilen Gleichgewichtszustand. Wie man eine Schmelze unter den Erstarrungspunkt abkühlen kann ohne Eintritt der Kristallisation, so ist auch eine Unterkühlung bei einer polymorphen Umwandlung möglich. Die höher liegende Modifikation kann auch außerhalb ihres eigentlichen Temperaturbereiches in einem labilen Zustand weiterexistieren, natürlich mit der Tendenz, in die für die entsprechenden Bedingungen stabile Form überzugehen. Enantiotrope Modifikation sind also stabil innerhalb ihres Temperaturgebietes, können aber als labile Formen noch außerhalb desselben bestehen.

Die Existenzbedingungen labiler Modifikationen weisen große Analogien mit anderen labilen Gleichgewichtszuständen auf (unterkühlte Schmelzen, übersättigte Lösungen). In ihrem Auftreten und ihrer Bildung überhaupt äußert sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit, wenn ein Stoff einen bestimmten Zustand verläßt; es besteht die Tendenz, von den nun möglichen Zuständen jenen einzunehmen, welcher die geringste Energieverschiedenheit gegenüber dem ursprünglichen Zustand aufweist. Insbesondere monotrope Modifikationen besitzen gegenüber einer stabilen Form immer den größeren Energiegehalt, was ihre Bildung aus dem unterkühlten Schmelzfluß oder aus übersättigten Lösungen begünstigt. Bei vielen Stoffen entsteht sogar in der Regel bei Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln zuerst die labile Form.

Die Beständigkeit labiler Modifikationen schwankt innerhalb weiter Grenzen. Zunächst begünstigt die größere Starrheit des kristallisierten Zustandes Verzögerungen in der Umwandlung, so daß allgemein bei Kristallen labile Zustände eine größere relative Beständigkeit erreichen. Bei enantiotropen Formen ist zwar meist eine Unterkühlung unter einen Umwandlungspunkt zu erreichen; doch ist die Beständigkeit der nun im labilen Zustand sich befindenden Modifikation nicht sehr bedeutend, so daß leicht Umwandlung eintritt. Beispiele für eine extrem große Beständigkeit enantiotroper Modifikationen außerhalb ihres eigentlichen Existenzgebietes treten nicht besonders hervor. Bei monotropen Formen zeigen sich Unterschiede in der Stabilität labiler Zustände deutlicher. Bei manchen Stoffen hält sich ein labiler Zustand nur kurze Zeit (z. B. gewöhnlich bei der labilen Form von p-Chloracetanilid); bei anderen kann man unter geeigneten Bedingungen die labile Form über einige Stunden erhalten (Benzophenon). In anderen Fällen scheint die labile Form unbegrenzte Zeit zu existieren (z. B. Aragonit, die labile Form des kohlensauren Kalkes). Es kann ein scheinbar stabiles Gleichgewicht auftreten, eine Erscheinung, welche man mit der Bezeichnung metastabil besonders hervorhebt.

Um die Bildung der wahren Gleichgewichte zu fördern, gibt es Hilfsmittel, ganz analog denjenigen, welche man auch zur Aufhebung der analogen Erscheinung der Uebersättigung benützt, nämlich Gegenwart einer geringen Menge der stabilen Form. Die Wirkungsweise einer solchen „Impfung“

mit einem Kristallsplitter zeigt sich gut am Verhalten des Benzophenons; bringt man zur einmal erhaltenen labilen Form nur eine Spur der gewöhnlichen Modifikation, dann tritt sofort Umwandlung in die stabile Form ein. Bei anderen Stoffen ist die Wirkung eines Keimes nicht merklich; z. B. verharrt die Aragonitform des kohlensauren Kalkes in ihrem metastabilen Zustand auch bei Gegenwart von Calcit. Ein anderes Hilfsmittel zur Einleitung einer verzögerten Umwandlung ist ein mechanischer Eingriff (Reiben oder Kratzen des labilen Kristalles), wobei offenbar leichter Keime der stabilen Form entstehen. Auch die Gegenwart einer geringen Menge eines Lösungsmittels beschleunigt eine Umwandlung; es entsteht hierbei offenbar zuerst eine gesättigte Lösung, welche Keime der stabilen Form ausscheidet. Ein weiteres Hilfsmittel ist die Zufuhr von Wärme (Temperatursteigerung); bei höheren Temperaturen gelingt auch die Umwandlung des Aragonit in Calcit mit merklicher Geschwindigkeit. Die Umwandlung ist bei tieferen Temperaturen stärker verzögert; bei enantiotropen Formen hängt diese Verzögerung von der Entfernung vom Umwandlungspunkt ab (Analogie mit dem Kristallisationsvermögen unterkühlter Schmelzen).

Umgekehrt enthalten die eben gemachten Darlegungen auch die nötigen Bedingungen zur Realisierung von Modifikation im metastabilen Zustand: Ausschluß einer jeglichen Spur der stabilen Form, Vermeidung mechanischer Eingriffe, rasche Abkühlung der einmal erhaltenen Kristalle, Ausschluß von Lösungsmitteln.

2d) Zustandsdiagramm der kristallisierten Phasen eines Stoffes. Die Analogie einer polymorphen Umwandlung mit den Vorgängen des Kristallisierens und Schmelzens setzt sich noch weiter fort; die Temperatur einer polymorphen Umwandlung ist ebenso vom Druck abhängig wie die Schmelztemperatur. Die Umwandlungstemperatur kann durch Drucksteigerung erhöht oder erniedrigt werden. Ein geeignetes Beispiel zur qualitativen Beobachtung bietet das Thalliumjodür TlJ. Dieses Salz bildet oberhalb ca. 130° tiefrote kubische, darunter grünlichgelbe doppeltbrechende Kristalle. Streicht man nur mit mäßigem Druck über das grünliche Pulver in einer Reibschale, so entsteht in einem roten Strich die kubische Modifikation. Durch intensiveres Reiben kann man leicht die rote Form in größeren Mengen erhalten, weil die Rückkehr in die gelbe Form ziemlich langsam verläuft. Es liegt hier also eine ganz bedeutende Erniedrigung der Umwandlungstemperatur durch Druckerhöhung vor.

Auch in quantitativer Hinsicht wird die Verschiebung der Umwandlung in Abhängigkeit von der Druckänderung durch eine ganz analoge Beziehung beherrscht, wie die Verschiebung des Schmelzpunktes. Es gilt für die Verschiebung der Umwandlungstemperatur, dt, mit der Druckänderung dp die Formel

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T.(v'-v)}{Q}$$

Dabei bedeutet:

T die Umwandlungstemperatur (absolut gemessen);

v′ das spez. Volumen der höher liegenden Modifikation;

v das spez. Volumen der tiefer liegenden Form.

Q Umwandlungswärme.

Sinn und Größe der Temperaturänderung in Abhängigkeit vom Druck sind also hauptsächlich durch v′—v und durch Q bedingt. Aus der Gleichung ergibt sich zunächst das Vorzeichen der Temperaturverschiebung. Dieses ist positiv (Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch Drucksteigerung), wenn $v'>v$, d. h. wenn die bei höherer Temperatur existierende Modifikation die geringere Dichte hat. Wenn $v'<v$, wird das Vorzeichen negativ; bei erhöhtem Druck wird also die Umwandlungstemperatur erniedrigt, wenn die höher liegende Modifikation die größere Dichte hat.

Die Größe der Verschiebung selbst ist um so bedeutender, je größer die Differenz v′—v ist, je mehr sich also die beiden Modifikationen in ihrer Dichte unterscheiden. Jedoch macht sich gleichzeitig der Einfluß von Q geltend. Diese Größe besitzt im allgemeinen bei polymorphen Umwandlungen niedrigere Werte als bei dem analogen Vorgang des Schmelzens. Es ergibt sich also vielfach eine bedeutendere Verschiebung einer Umwandlungstemperatur mit dem Druck gegenüber der geringeren Aenderung eines Schmelzpunktes.

Die verschiedenen Umwandlungstemperaturen t zweier Modifikationen bei wechselndem Druck p kann man übersichtlich diagrammatisch darstellen (Fig. 1, 2 und 3). Die verschiedenen Umwandlungstemperaturen für verschiedene Drucke setzen eine Umwandlungskurve zusammen. Durch eine solche Kurve wird das Existenzgebiet der Modifikationen in Abhängigkeit von p und t abgegrenzt. Zur Erläuterung dienen folgende Beispiele:

1. Schwefel. Aus dem Werte für Dichte, s (rhomb.) = 2,037 und s′ (monokl.) = 1,958 bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ergibt sich ein positives Vorzeichen für v′—v. Also wird die Umwandlungstemperatur des Schwefels durch Drucksteigerung erhöht; ferner ist Q = 2,52 g-Kal. G. Tamann bestimmte für die verschiedenen Drucke p die Umwandlungstemperaturen t:

p	t	p	t
123 kg	101,1°	873 kg	129,9°
391 kg	110,1°	1108 kg	140,1°
638 kg	120,0°	1350 kg	150,1°

Die Ergebnisse (Fig. 1) führen zu folgender graphischer Darstellung:

(Fig. 1 siehe nebenstehend oben)

2. Jodsilber. Die Werte für s (hexagonal) = 5,669 (bei gew. Temperatur) und s′ (kubisch) = 5,771 (bei 145°) ergeben ein negatives Vorzeichen für die Differenz v′—v. Also wird die Umwandlungstemperatur (hexagonal-

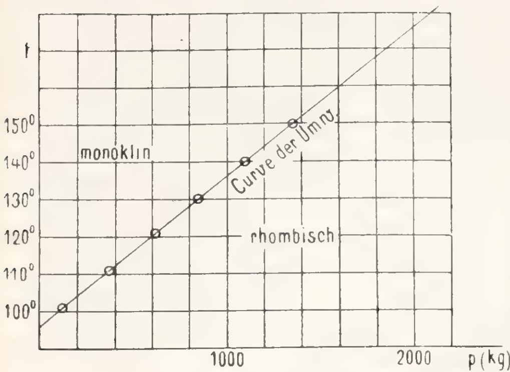


Fig. 1. Umwandlungskurve des Schwefels. Nach G. Tamann.

kubisch) durch Drucksteigerung erniedrigt; Q = 6,8 g-Kal. ca. Tamann erhielt für verschiedenen Druck p folgende Umwandlungstemperaturen:

p	t	p	t
1 kg	144°	1641 kg	120,2°
340 kg	138,8°	2338 kg	110,5°
700 kg	133,8°	2948 kg	100,3°

Dies ergibt (Fig. 2) folgendes p,t-Diagramm:

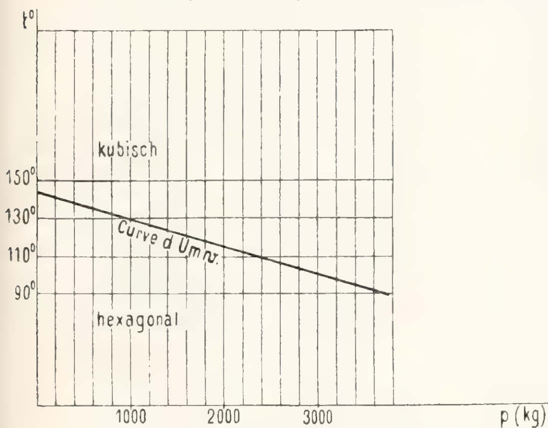


Fig. 2. Umwandlungskurve des Jodsilbers. Nach G. Tamann.

3. Ammoniumnitrat. Von den vier enantiotropen Formen des salpetersauren Ammoniaks bezeichnen wir die höchstliegende als α-Modifikation usw., so daß schließlich die bei gewöhnlicher Temperatur existierende zur δ-Modifikation wird. Bei den Umwandlungspunkten ist $s(\delta) > s(\gamma)$; $s(\gamma) < s(\beta)$. Die Umwandlungstemperatur $\delta \rightleftarrows \gamma$ wird also durch Druck erhöht, jene für $\gamma \rightleftarrows \beta$ erniedrigt. G. Tamann erhielt für die beiden Umwandlungen

$\delta \rightleftarrows \gamma$		$\gamma \rightleftarrows \beta$	
q	t	p	t
1 kg	32,4°	1 kg	82,8°
261 kg	40,4°	206 kg	80,2°
691 kg	55,1	664 kg	70,21°
821 (930) kg	60,12° (64,2)	(930 kg	64,2°)

Das Temperaturgebiet von γ wird also mit steigendem Druck (Fig. 3) immer kleiner; bei 800 kg Druck z. B. beträgt es nur noch wenige Grade.

Schließlich schneiden sich die beiden Umwandlungskurven $\delta \rightleftarrows \gamma$ und $\gamma \rightleftarrows \beta$ in einem Punkt (Tripelpunkt bei den interpolierten Werten p = 930 kg, t = 64,2°) und nun läßt sich direkt noch die Umwandlungskurve $\delta \rightleftarrows \beta$ weiter verfolgen (Fig. 3).

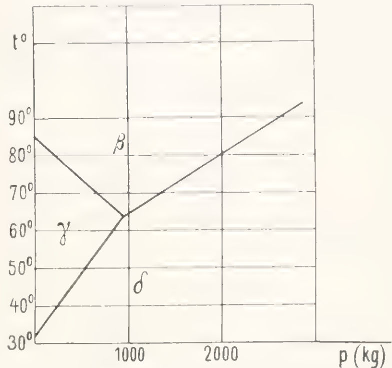


Fig. 3. Umwandlung des Ammoniumnitrates. Nach G. Tamann.

Bei monotropen Formen macht sich eine Drucksteigerung oft im Sinne einer Erhöhung der Stabilität geltend. Unter größerem Druck konnten insbesondere vielfach neue monotrope Formen realisiert werden, z. B. beim Eis und beim Phenol.

2e) Vergleich physikalischer Eigenschaften von Modifikationen. Unter den physikalischen Eigenschaften sind einige vom Standpunkt der Phasenlehre aus gegenüber anderen besonders hervorzuheben. Während in der Verschiedenheit der Kristallform, Farbe, Dichte[1]) eine gemeinsame Grundlage sich nicht dartut, führt die Verschiedenheit der Schmelzpunkte, die Löslichkeit, der spezifischen Wärme zu dem allgemeineren Satz: zwei polymorphe Modifikationen eines Stoffes besitzen verschiedenen Energiegehalt. Insbesondere ist im Falle der Monotropie die labile Form reicher an Energie. Bei enantiotropen Modifikationen erfolgt die Umwandlung in die höher liegende Form nur unter Energiezufuhr. Aeußerlich macht sich die Verschiedenheit hauptsächlich durch eine Wärmetönung bei jeder polymorphen Umwandlung geltend; jedem solchen Vorgang entspricht eine bestimmte Umwandlungswärme. Beispiele für Werte derselben siehe oben; es können auch kaum meßbare Werte der Umwandlungswärme vorkommen, z. B. beim Kaliumbichromat.

[1]) Einige von G. Linck erläuterte Fälle für die Dichte siehe Seite 1062, ebenso die daraus gezogene allgemeinere Schlußfolgerung.

Die folgende Vergleichung von Modifikationen in physikalischer Hinsicht soll zugleich die nötigen Beispiele für Polymorphie überhaupt bringen. t_1 bedeutet in den Tabellen die Umwandlungstemperatur bei gewöhnlichem Druck; rechts von t_1 liegt die Modifikation (α) des höheren Temperaturbereiches.

Farbe. Bei farbigen Stoffen ist der Unterschied in der Färbung der Modifikation oft sehr bedeutend.

	β	t_1	α
Thalliumjodür	grünlichgelb	130° ca.	rot (kubisch)
Jodsilber	gelb (hexagonal)	144°	rot (kubisch)
Quecksilberjodid	rot (tetragonal)	126°	gelb (rhombisch)
Kupferjodür	gelblich (kubisch)	—	rot (doppeltbrechend)

Dichte. Die Unterschiede in der Dichte können recht verschieden sein, wie folgende Beispiele zeigen:

	s (β)	t_1	s (α)
CO_3Ca	rhombisch (Aragonit) 2,93	monotrop	trigonal (Calcit) 2,712
Zinn	grau 5,8	20°	tetragonal (weiß) 7,286
Tellursäure	monoklin 3,071	?	kubisch 3,053
Kohlenstoff	kubisch (Diamant) 3,520	monotrop	monoklin (?) (Graphit) 2,3
$SiF_6(NH_4)_2$	hexagonal 2,152	?	kubisch 2,011

Jede polymorphe Umwandlung ist demnach von einer mehr oder minder großen sprungweisen Volumenänderung begleitet. Die beiden enantiotropen Modifikationen des Kupfersulfürs Cu_2S sind in der Nähe des Umwandlungspunktes (79°) kaum verschieden in ihrer Dichte. Wir erhalten hier also den Fall einer kaum erkennbaren Volumenänderung bei der Umwandlung. Ganz wenig verschieden ist auch die Dichte der beiden Modifikationen des Uranylnatriummagnesiumacetates und des Isopropylaminplatinchlorides.

G. Linck versteht unter dem Kristallvolumen (KV) den Inhalt einer Pyramide, welche die drei Koordinatenaxen allseitig im primären Abstand schneidet und findet in mehreren Fällen bei entsprechender Aufstellung eine einfache Beziehung zweier Modifikationen bezüglich dieses Volumens und der Dichte D. Die Produkte KV verschiedener Modifikationen stehen nach ihm in einem einfachen rationalen Verhältnis zueinander, wie folgende Beispiele erläutern sollen:

		KV	D	KV.D	Verhältnis
FeS_2	Markasit	2,094	4,86	10,18	2 (1,996)
	Pyrit	1	5,10	5,10	1
SiO_2	Tridymit	5,180	2,30	7,517	4 (3,96)
	Quarz	0,7159	2,653	1,899	1
$CaCO_3$	Calcit	0,7399	2,713	2,0072	3 (3,032)
	Aragonit	0,4489	2,95	1,324	2

Das Kristallvolumen KV selbst berechnet sich nach G. Linck auf einfache Weise aus den Parametern des Kristalles (z. B. ist im rhombischen System KV = ac (für b = 1) oder = a.b (für c = 1) oder KV = b.c (für a = 1).

Kristallform. Diese Verschiedenheit bezieht sich natürlich auf alle jene Erscheinungen, welche das Gebiet der physikalischen Kristallographie ausmachen (geometrische, optische, Kohäsions- usw. Eigenschaften). Der Uebergang einer Form in eine andere vollzieht sich in der Regel derart, daß an Stelle eines homogenen Kristallindividuums der ersten Art ein Aggregat kleinster Teilchen der zweiten erscheint. Bei einem durchsichtigen wasserhellen Kristall vollzieht sich die Umwandlung gewöhnlich unter vollständiger Trübung. Ueber die Korngröße der neuen Teilchen und deren Orientierung gegenüber dem ursprünglichen Kristall ist dabei wenig bekannt.

Andere spezielle Fälle von Enantiotropie dagegen lassen gewisse kristallographische Beziehungen zwischen den Modifikationen erkennen. Die Erscheinungen, welche solche Stoffe gleichzeitig darbieten, sind die folgenden: Die tiefer liegende Modifikation zeigt geringere Symmetrie als die Form der höheren Temperatur; durch wiederholte, mimetische Zwillingsbildung ahmt die erstere die äußere Form der letzteren nach; bei der Umwandlung geht aus dem mimetischen Kristall ein homogenes Individuum der Form mit höherer Symmetrie hervor; umgekehrt sind bei der Umwandlung der

letzteren die entstehenden Zwillingslamellen in bestimmter Weise gegenüber der Umgrenzung orientiert. Eine äußerliche Begleiterscheinung einer solchen Umwandlung ist das Fehlen der Trübung; die ursprüngliche Durchsichtigkeit bleibt vielmehr erhalten, so daß man die Gesetzmäßigkeit in der Neuanordnung der Teilchen am Kristall verfolgen kann. Ein Beispiel dieser Art stellt das Tetraäthylammoniumplatinchlorid dar (A. Ries, Zeitschr. f. Kristallographie 1912, **49**, 541). Die wässerige Lösung dieses Salzes liefert oktaederähnliche Kristalle, aufgebaut aus einem komplizierten System von Zwillingslamellen einer doppeltbrechenden Modifikation. Die Umwandlung in eine kubische Form bei 95° liefert nun ein wirkliches Oktaeder, woraus umgekehrt wieder die mimetischen Kristalle mit ihrem bestimmten lamellaren Aufbau ohne Verlust der Durchsichtigkeit hervorgehen können. Ganz ähnlich verhalten sich die beiden Modifikationen der entsprechenden Bromverbindung und der zugehörigen Zinnsalze.

Die beiden Mineralien Leuzit (t_1 = 525°) und Borazit (t_1 = 265°) stellen wohl ebenfalls solche Beispiele dar. Die natürlichen Kristalle des ersteren, in ihrer äußeren Umgrenzung dem Ikositetraeder (211) ähnlich, bestehen aus einem System gesetzmäßig angeordneter Lamellen; die enantiotrope Umwandlung in die eigentliche kubische Form erfolgt bei 525°. Umgekehrt sind die natürlichen Kristalle, entsprechend ihrer Entstehung aus dem Schmelzfluß, aus einem wirklichen Ikositetraeder (211) hervorgegangen unter gesetzmäßiger Anordnung der entstehenden doppeltbrechenden Lamellen.

Tension, Schmelzpunkt, Löslichkeit. Die Verschiedenheit im Energiegehalt zweier Modifikationen erhält einen Ausdruck in einer verschiedenen Tension, ähnlich dem Unterschied in der Dampfspannung von Kristall und Schmelze. In Abhängigkeit von der Temperatur t ändert die Tension p einer Formart den Wert. Die Darstellung in einem Diagramm, mit den t- und p-Werten als Koordinaten, liefert die Tensionskurven von verschiedenen Formarten. Die Kurve für den Kristall und jene für die Schmelze schneiden sich in einem Punkt, dem Schmelzpunkt t_0 des betreffenden Stoffes (Fig. 4). Jeder tieferen Temperatur t_2 entsprechen zwei Werte von p. Jedoch ist dabei nur ein Zustand stabil; die graphische Darstellung läßt erkennen, daß die labile Form für eine bestimmte Temperatur immer den höheren p-Wert besitzt.

Im Fall der Dimorphie existieren drei Tensionskurven (Fig. 5 und 6); die Kurve für die Schmelze I, jene für die erste (α) und für die zweite Kristallart (β). Jeder Modifikation kommt hiernach ein eigener Schmelzpunkt zu. Je nachdem α und β unterhalb oder oberhalb I sich schneiden, sind zwei Fälle zu unterscheiden. Fig. 5

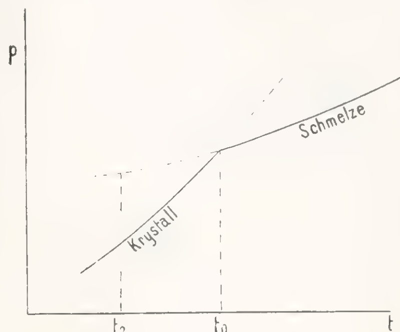


Fig. 4.

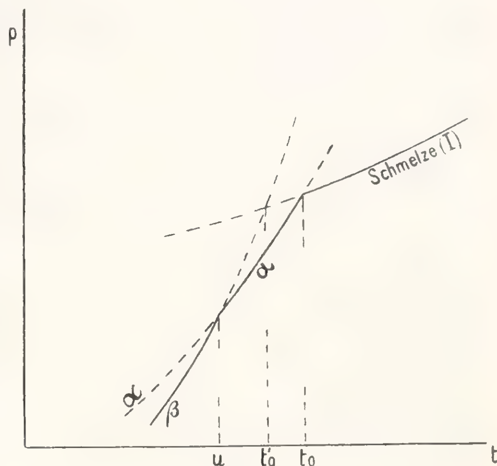


Fig. 5.

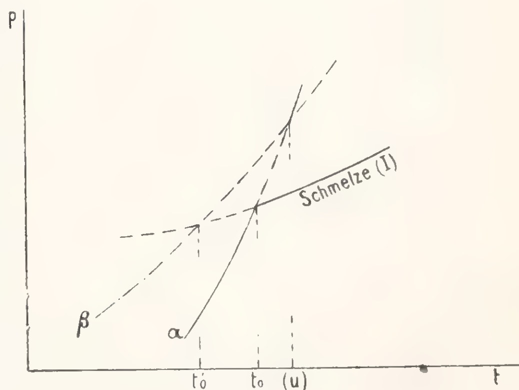


Fig. 6.

gilt für enantiotrope Modifikationen. I und α schneiden sich im eigentlichen Schmelzpunkt t_0 des Stoffes; der unterhalb I liegende

Schnittpunkt von β und α entspricht dem Umwandlungspunkt u der beiden Modifikationen. Der Schnittpunkt I mit β läßt sich, als im labilen Gebiet liegend, nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln realisieren und stellt den Schmelzpunkt t'_0 der tiefer liegenden Modifikation dar. t'_0 ist niedriger als t_0. Beim Schwefel konnten wegen der ziemlich langsamen Umwandlung alle drei Temperaturen ermittelt werden. Es ist $u = 95{,}6^0$, t'_0 (rhombisch) $= 113{,}5^0$; t_0 (monoklin) $= 119{,}4^0$.

Figur 6 gilt für den Fall der Monotropie. β ist die Kurve der labilen Modifikation und schneidet α, die Kurve der stabilen Form, in einem Punkte oberhalb I. t'_0, der Schmelzpunkt der labilen Modifikation, liegt immer tiefer als der Schmelzpunkt der stabilen Kristallart. Beim Benzophenon ist $t_0 = 48^0$ und $t'_0 = 26^0$. Der Umwandlungspunkt (u), ganz im labilen Gebiet gelegen, läßt sich nicht realisieren, weil man Kristalle nicht über ihren Schmelzpunkt ohne Eintritt der Schmelzung überhitzen kann.

Jeder Formart kommt außerdem bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte Löslichkeit zu. Die Löslichkeitskurven α und β zweier Modifikationen im Konzentrations-Temperaturdiagramm (Fig. 7) lassen sich im allgemeinen nur in ihren stabilen Teilen (ausgezogen) vollständig experimentell ermitteln; durch Interpolation erhält man die labilen (gestrichelten) Teile; doch werden auch solche Gleichgewichte vielfach erreicht. Im Falle der Enantiotropie (Fig. 7) scheiden sich die beiden Kurven in einem Punkte, welche der Umwandlungstemperatur u entspricht. Bei jeder anderen Temperatur t_2

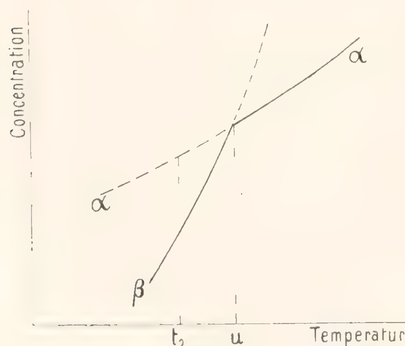


Fig. 7.

besitzt der Stoff, entsprechend seinen beiden verschiedenen Modifikationen, zwei gesättigte Lösungen; nur eine davon ist stabil, nämlich jene mit der kleinsten Konzentration, welche mit der stabilen Kristallart im Gleichgewicht ist. Im Falle der Monotropie liegt β ganz oberhalb α. Von den verschiedenen Modifikationen eines Stoffes besitzt also bei einer bestimmten Temperatur die stabile Modifikation die geringste Löslichkeit; die noch möglichen labilen gesättigten Lösungen, welche mit je einer labilen Kristallart im Gleichgewicht sind, besitzen größere Konzentrationen.

2f) Kriterien und Untersuchungsmethoden. In der Ursache der Verschiedenheit der Kristallform steht die Polymorphie scheinbar manchen chemischen Isomeriefällen, z. B. der Polymerie nahe. Doch tun sich diese letzteren als wirkliche chemische Erscheinungen kund, hauptsächlich durch zwei Eigenschaften, nämlich durch eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umlagerung, abhängig von der Temperatur, und durch die Verschiedenheit der Schmelze oder der Lösung zweier isomerer (polymerer) Stoffe. Diese beiden Merkmale eines chemischen Vorganges bei einer Umwandlung fehlen aber bei polymorphen Modifikationen, ebenso wie bei der Umwandlung Schmelze $\rightleftarrows$ Kristall. Wir können Verschiedenheiten dieser Art mit dem Ausdruck „Phasenisomerie“ bezeichnen, um zu unterscheiden, daß nicht ein gewöhnlicher chemischer Vorgang bei der Umwandlung in erster Linie nach außen in die Erscheinung tritt und also auch die Verschiedenheit zweier Modifikationen bedingt.

Auf Grund dieser Auffassung als ausschließliche Phasenverschiedenheit vermögen wir mit Rücksicht auf die Stabilitätsverhältnisse verschiedener Phasen eines Stoffes ein Kriterium der Polymorphie aufzustellen, welches wir aber in verschiedener Weise ausdrücken können, wie folgt: Zwei polymorphe Formarten sind niemals gleichzeitig in Berührung miteinander bei derselben beliebigen Temperatur absolut stabil; die eine Form verschwindet vollständig, ohne Mitwirkung eines Lösungsmittels. Der Wert dieses Kennzeichens wird durch metastabile Zustände (Umwandlungsverzögerungen) manchmal beeinträchtigt. Oder: zwei polymorphe Formarten liefern identische Schmelzen oder Lösungen. Experimentell läßt sich die Identität der Schmelzen dadurch zeigen, daß Zusatz einer zweiten Formart den Kristallisationspunkt einer Schmelze nicht verändert.

Die gewöhnlichen Methoden zur Erkennung von Polymorphie bestehen in dem Nachweis einer Umwandlung durch Beobachtung der Aenderung einer physikalischen Eigenschaft; die Hilfsmittel zur Vermeidung von Verzögerungen kommen dabei unter Umständen in Anwendung. Durch Ausdehnung auf ein möglichst großes Druck- und Temperaturgebiet wird ein Stoff systematisch auf Polymorphie hin untersucht. Zur Verfolgung polymorpher Umwandlung sind folgende Verfahren vorwiegend benutzt worden:

Optische Methode. Sie beruht auf der sprungweisen Aenderung der Doppelbrechung, manchmal auch schon der Farbe bei der Umwandlung. Man verbindet also das Polarisationsmikroskop mit einer Heizvorrichtung und beobachtet dünne Kristallschichten bei stetig sich ändernder Temperatur. Ausgehend von einer Schmelze erhält man dabei besonders leicht monotrope Modifikationen.

Volumetrische Methode. Man verfolgt mit Hilfe eines Dilatometers die Volumenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Ausdehnungskurve (Fig. 8) zeigt eine Unstetigkeit beim Umwandlungspunkt t_1.

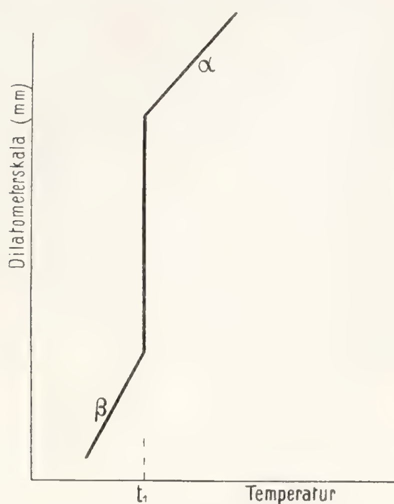


Fig. 8.

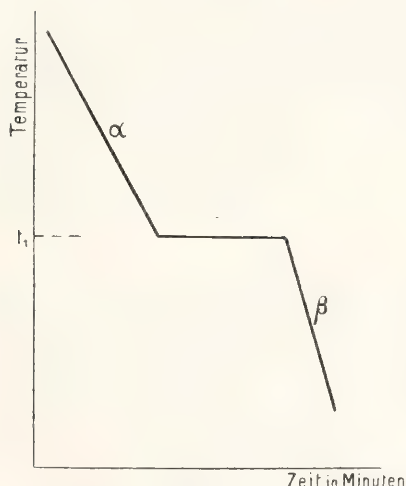


Fig. 9.

Thermische Methode. Die Abkühlungsgeschwindigkeit einer Substanz weist bei einer eintretenden Umwandlung eine Unstetigkeit auf, infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme; Figur 9 zeigt schematisch die sogenannte Zeitabkühlungskurve für eine enantiotrope Umwandlung bei t_1.

Elektrische Methode. Auch die Aenderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur hat man zum Nachweis von Polymorphie benutzt.

Jede der genannten Methoden kann natürlich versagen, wenn die sprungweise Aenderung der benutzten Eigenschaft geringer ist, als der Fehlergrenze der Beobachtung entspricht. Bei Kaliumbichromat wird z. B. die thermische Methode wegen der geringen Wärmetönung bei der Umwandlung durch eines der anderen Verfahren zu ersetzen sein.

Löslichkeitskurve. Im Falle einer enantiotropen Umwandlung weist die Löslichkeitskurve im Umwandlungspunkt einen Knick auf (Fig. 7).

2g) Anhang: Polysymmetrie. Es gibt eine Anzahl von Stoffen mit folgenden kristallographischen Eigentümlichkeiten: In Abhängigkeit von der Temperatur treten zwei Formarten auf mit ganz ähnlichen Flächen und Winkeln, nur verschieden in der Zugehörigkeit zum Kristallsystem; häufig ist die höher liegende Form trigonal (oder hexagonal), die andere dann pseudotrigonal (bezw. pseudohexagonal). In der pseudosymmetrischen Form besteht große Neigung zur Zwillingslamellierung, wodurch die Annäherung an die zweite Form noch größer wird. Der Grad der Verzwillingung nimmt mit der Temperatur zu, so daß ein allmählicher Uebergang zur höher symmetrischen Form durch submikroskopische Lamellierung denkbar ist. Der physikalische Zustand des Moleküles wäre also bei beiden Formen der gleiche.

Beispiele dieser Art sind ein saures Ammoniumsulfat $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ und der sogenannte Chromglaserit $(CrO_4)_2K_3Na$. Die Kristalle des ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur einfache monokline Tafeln mit ausgesprochen pseudotrigonalem Charakter; beim Erwärmen entstehen darin Lamellen, welche zahlreicher und feiner werden: bei höherer Temperatur bilden sich daraus durchsichtige trigonale Tafeln von analoger Form. Der Chromglaserit verhält sich ganz ähnlich; nur ist der vollständig lamellenfreie pseudohexagonale Zustand nicht bekannt, wohl aber die wirklich hexagonale Form.

Eine solche Verschiedenheit der Kristallform ist nicht zur eigentlichen Polymorphie zu rechnen. Zwei Kristallarten mit bestimmten Aehnlichkeiten scheinen hiernach durch Zwischenstufen infolge lamellarer Zwillingsbildung ineinander übergehen zu können, ohne eigentliche Diskontinuität der physikalischen Eigenschaften. Man hat die Erscheinung als Polysymmetrie bezeichnet.

3. Isomorphie. 3a) Historisches. Etwa gleichzeitig mit der Frage nach der Ursache der kristallographischen Verschiedenheit der beiden chemisch gleich zusammengesetzten Mineralien Calcit und Aragonit wurde ein anderes Problem Gegenstand der Erörterungen; es war dies eine merkwürdige Uebereinstimmung der Kristallform von Calcit (CO_3Ca), Eisenspat (CO_3Fe), Zinkspat (CO_3Zn) und Mangenspat (CO_3Mn). R. J. Hauy beurteilte auch diese Beobachtungstatsache im Sinne seiner Auffassung von der einzigen und bestimmten Kristallform eines jeden Stoffes; die Eisenspatkristalle

sollten eine Art Pseudomorphosen nach Calcit darstellen oder die Kristallisation des Eisenspates konnte bestimmt sein durch eine geringe Beimengung von kohlensaurem Kalk, welcher dem Eisenkarbonat seine Form aufgezwungen habe, ähnlich wie der Strontianit dem kohlensauren Kalk im Aragonit. 1821 erhielt nun E. Mitscherlich zwei künstliche Stoffe, das Monokaliumphosphat PO_4KH_2 und das Monokaliumarseniat AsO_4KH_2, aus wässeriger Lösung in Kristallen mit größter geometrischer Aehnlichkeit (einfache tetragonale Kristalle der gleichen Kombination und mit fast identischen Winkeln). In all diesen Beobachtungen erkannte Mitscherlich eine allgemeine Beziehung zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung: Mit einem gewissen Grad der Aehnlichkeit der chemischen Zusammensetzung wird auch die Kristallform zweier Stoffe sehr ähnlich. Diese nicht zufällige, sondern durch die stoffliche Natur bedingte Kristallähnlichkeit wurde als Isomorphie bezeichnet.

Um dieselbe Zeit wurde für die Kristallisation von Stoffen mit gewisser chemischer Analogie eine weitere Erscheinung aufgefunden. Bereits Bernhardi und noch mehr Beudant hatten beobachtet, daß Lösungen, welche Eisen- und Zinkvitriol nebeneinander enthalten, nicht Kristalle der reinen Salze liefern; diese zeigten zwar die Form eines der beiden Salze, enthielten aber immer noch eine beträchtliche Menge des zweiten, ohne an der homogenen Beschaffenheit eingebüßt zu haben. E. Mitscherlich kam bei Wiederholung der Versuche zum Schluß, daß bei einer bestimmten Aehnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung zwei Stoffe sich zu einem einzigen chemisch und physikalisch homogenen Kristall mischen können. Die Form eines solchen Mischkristalles ist dabei durch jene der beiden Stoffe bestimmt; Mischkristalle aus verschiedenartig gemischten Lösungen gaben verschiedene Zusammensetzung: die Mengenverhältnisse der beiden Komponenten im Kristall entsprechen nicht einfachen Zahlen gegenüber einem Doppelsalz; die gleichartigen Kristalle können hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine kontinuierliche Mischkristallreihe bilden.

3b) Begriff der Isomorphie. Die beiden geschilderten Tatsachen, Aehnlichkeit der Kristallform und Bildung von Mischkristallen bei chemisch besonders ähnlich zusammengestzten Stoffen, lassen sich in weiter Ausdehnung in Parallele nebeneinander verfolgen, so daß im allgemeinen beide einander begleiten. Wir fassen sie darum auch zusammen und sehen in ihnen zwei besondere Erscheinungen, in welchen sich dieselbe Ursache, nämlich ein bestimmter Grad der chemischen Aehnlichkeit zweier Stoffe, im kristallisierten Zustand äußern kann. Eine zweite allgemeine Gesetzmäßigkeit auf dem Gebiet der chemischen Kristallographie ist also folgende: Bei einem gewissen Grad der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung vermögen zwei Stoffe in höchst ähnlichen Formen zu kristallisieren und homogene Mischkristalle mit wechselnder Zusammensetzung zu bilden. Die natürliche Folge der ersteren Erscheinung, die Kristallähnlichkeit von Stoffen infolge besonderer Analogien in der Zusammensetzung ist als Isomorphie zu bezeichnen; mit dem dabei sich äußernden besonderen Grad der kristallographischen und chemischen Aehnlichkeit ist zugleich die Fähigkeit zur Bildung isomorpher Mischkristalle verbunden.

Bei wirklich als isomorph zu bezeichnenden Stoffen fehlt keine der beiden Erscheinungen, abgesehen von besonderen Grenzfällen (siehe S. 1072). Es ist aber nicht sicher festgestellt, wie weit sie sich notwendig begleiten und wann schließlich überhaupt diese beiden Aeußerungen der Beziehung zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung nicht mehr als solche zu erkennen sind. Für eine eigentliche Definition des Begriffes Isomorphie sind die vorhandenen Grundlagen nicht ausreichend; wir haben ihn deswegen durch zwei untereinander nahe verbundene Beobachtungstatsachen umschrieben, welche die Kristallisation von Stoffen mit besonderer Konstitutionsähnlichkeit betreffen.

3c) Polymorphie und Isomorphie. Es ist selbstverständlich, daß wir die Möglichkeit der Polymorphie bei der Beurteilung eines Isomorphiefalles nicht außer acht lassen und insbesondere nur die korrespondierenden Modifikationen von Stoffen vergleichen. Nicht allzu selten fehlen jedoch einander entsprechende Formarten gerade bei Stoffen, bei denen eine ausgeprägte Isomorphie zu erwarten wäre. Ein Beispiel hierfür sind die beiden schon genannten Salze Eisensulfat (monoklin) und Zinksulfat (rhombisch). Es besteht hier zwar keine Uebereinstimmung der Formen, aber nur deswegen, weil für jedes Salz eine besondere Modifikation vorliegt, welche wir beim zweiten noch nicht nachweisen konnten. Prüfen wir jedoch die beiden Salze auf die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen, dann erweist sich jede Kristallart wohl befähigt, das zweite Salz bis zu einem beträchtlichen Gehalt in isomorpher Mischung aufzunehmen; von den monoklinen Eisensulfatkristallen kann Zinksulfat in seiner monoklinen Form aufgenommen werden und ebenso umgekehrt von den rhombischen Kristallen des schwefelsauren Zinkes das Eisensalz in einer rhom-

bischen Modifikation. Den beiden möglichen Formarten entsprechen zwei Reihen von Mischkristallen. Eine solche Beziehung zweier Stoffe, welche man als Isodimorphie bezeichnet hat, stellt keine wesentlich neue Gesetzmäßigkeit dar; aber sie ist bei der Beurteilung von Isomorphiefällen häufig zu berücksichtigen. Diese Art von Mischkristallbildung läßt insbesondere die wechselseitige Einwirkung zweier Stoffe bei der Kristallisation erkennen; eine sonst unbekannte Modifikation kann dadurch sogar in isomorpher Mischung mit einer stabilen Kristallart realisiert werden.

Die Isodimorphie (Isopolymorphie) erlangte insbesondere bei der mineralogischen Systematik eine ausgedehntere Anwendung. Eine solche isodimorphe Reihe schließt sich z. B. an Pyrit-Markasit FeS_2 an:

	kubisch	rhombisch
FeS_2	Pyrit	Markasit
FeAsS	—	Arsenkies
(Co, Fe)AsS	Glanzkobalt	—
(Co, Ni, Fe)As_2	Speiskobalt	—

3d) Vergleichsgrundlagen in chemischer Hinsicht. Zur Beantwortung der Frage, welche Stoffe isomorph sein werden, besitzen wir kein allgemeines Bestimmungsmerkmal; dagegen läßt sich durch den Versuch meist entscheiden, ob eine Kristallähnlichkeit als Folge einer chemischen Analogie vorliegt, insbesondere durch den Nachweis der Fähigkeit der Mischkristallbildung. Versagt dieses besondere Hilfsmittel zur Beurteilung einer Aehnlichkeit der Kristallstruktur, dann ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine vorliegende kristallographische Aehnlichkeit eine strukturelle oder eine rein äußerliche ist. Also vom geometrischen Standpunkt aus ist nicht jede Frage vollständig befriedigend zu beantworten.

In chemischer Hinsicht hat uns die Erfahrung gewisse Regeln gesammelt. Die Moleküle isomorpher Stoffe unterscheiden sich in erster Linie nur dadurch, daß an Stelle eines Atomes ein anderes ganz ähnliches tritt; so sind z. B. isomorph die drei analogen Salze SO_4K_2-SO_4Rb_2-SO_4Cs_2. Man kann Gruppen von chemischen Elementen zusammenfassen, deren Glieder sich regelmäßig isomorph vertreten. Solche einzelne Elementgruppen sind:

Chlor, Brom, Jod. Die entsprechenden Verbindungen dieser Elemente sind immer isomorph, wobei jedoch das häufige Vorkommen einer Isodimorphie nicht zu vergessen ist. Die einfachen Verbindungen des Fluors weichen davon regelmäßig stark ab.

Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium. Für diese Gruppe gilt ähnliches wie für die erste. Insbesondere ihre Sulfate bilden eine vollständige isomorphe Reihe. Natrium und Silber bilden wieder eine eigene Gruppe.

Calcium, Strontium, Baryum, Blei. In den Sulfaten von Sr, Ba, Pb besteht eine isomorphe Reihe, während das Ca-Salz abweicht; dagegen weicht in den Dithionaten das Ba-Salz ab, während Ca, Sr, Pb darin sich isomorph vertreten. Ueberhaupt existieren hier fast niemals bei allen Salzen die korrespondierenden Zustände.

Mg, $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$, Mn, Co, Ni, Zn, Cu. Diese zweiwertigen Metalle bilden meist direkt isomorphe Salze; Isodimorphie existiert in der Reihe der Sulfate mit 7 Mol. Kristallwasser.

Si, Ti, Zr, Sn. Die meiste Aehnlichkeit besitzen Titanium und Zinn. Ferner vertreten sich isomorph die dreiwertigen Elemente Al, Fe, Cr.

In ihrem sechswertigen Zustand sind isomorph S, Se, Mn, Cr (Sulfate, Selenate, Manganate, Chromate).

Chlor und Mangan bilden in ihrer höchsten Oxydationsstufe (siebenwertig) ebenfalls isomorphe Verbindungen (Perchlorate und Permanganate).

Die Glieder dieser Elementgruppen vertreten sich in den gewöhnlichen Molekülen schon meist ausgezeichnet isomorph. Doch scheint für die Aenderung der Kristallform durch Eintritt eines Substituenten auch die Molekülgröße von Bedeutung zu sein, wie folgende Beispiele zeigen:

Si_3O_8AlNa (Albit) und $Si_2O_8Al_2Ca$ (Anorthit) kristallisieren ganz ähnlich und bilden auch eine ausgedehnte Mischkristallreihe, die Plagioklase. Bei vielen anderen Silikaten, z. B. beim Turmalin, muß man ganz ähnliche Beziehungen annehmen.

Die beiden Salze $MoO_4F_2Zn.6H_2O$ und $SnF_6Zn.6H_2O$ besitzen vollständige kristallographische Aehnlichkeit.

Das Verhalten solcher Stoffe in ihrem kristallisierten Zustand ist sehr ähnlich den Erscheinungen bei einer eigentlichen Isomorphie. Bei zunehmender Molekülgröße kommt offenbar der Einfluß der Verschiedenheit zweier Substituenten nicht mehr so deutlich zur Geltung. Zum mindesten kann bei großen Molekülen eine Erscheinung, ähnlich der Isomorphie auftreten, wenn auch die Verschiedenheit in Substituenten besteht, welche in einfachen Molekülen keine isomorphe Beziehung aufweisen würden.

3e) Die Kristallstruktur als kristallographische Vergleichsgrundlage. Im Sinne der Strukturlehre müssen wir isomorphen Stoffen eine sehr ähnliche Kristallstruktur zuschreiben. Diese Uebereinstimmung im kristallographischen Aufbau drückt sich zunächst in der Tatsache aus, daß mit Verwandtschaftsbeziehungen vom Grade der Isomorphie die Zugehörigkeit zum gleichen Kristallsystem oder auch sogar zur gleichen Kristallklasse verbunden zu sein pflegt. Die Strukturlehre gibt auch den Weg an für den kristallographischen Vergleich isomorpher Stoffe. Von den verschiedenen physikalischen Eigenschaften ist z. B. die Lichtbrechung vorwiegend durch die molekulare, in zweiter Linie erst durch die strukturelle Beschaffenheit bedingt; also ist ihre Vergleichung im kristallisierten Zustand von sekundärer Bedeutung. Das wichtigste Vergleichsobjekt sind Größe und Form der von der Strukturtheorie angenommenen Raumeinheiten oder Elementarparalleloeder.

Die unterscheidenden Bestandteile der Moleküle isomorpher Stoffe bedingen natür-

lich hierin noch gewisse Unterschiede. Wie sich diese an der äußeren Kristallform, also insbesondere an Winkeln und Axenverhältnis äußert, zeige der Vergleich des Grundwinkels α bei den rhomboedrischen Karbonaten (Magnesit, Manganspat, Siderit, Zinkspat):

	CO_3Mg	CO_3Mn	CO_3Fe	CO_3Zn
α =	103°21′	102°50′	103°4′	103°28′

und des Axenverhältnisses des Alkalisulfate

	SO_4K_2	SO_4Rb_2
a:b:c =	0,5727:1:0,7418	0,5723:1:0,7485
	SO_4Cs_2	
a:b:c =	0,5712:1:0,7531.	

Bei dieser Art des Vergleiches weisen natürlich kubische Kristalle überhaupt keine Unterschiede auf.

Einzelne Gesetzmäßigkeiten liefert der Vergleich der Raumeinheiten der Kristallstruktur. Deren Volumen V ist bei isomorphen Stoffen direkt proportional dem Molekularvolumen $\frac{\text{Molek.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}} = \frac{M}{d}$; es ergibt sich direkt $V = \frac{M}{d}$.

Volumen und Dimensionen dieser Raumeinheiten liefern das eigentliche Maß zum Vergleich isomorpher Kristalle.

Die Volumina der Raumeinheiten der Kristallstruktur oder die Molekularvolumina isomorpher Stoffe sind sehr ähnlich.

Aber nicht allein im Volumen, sondern auch in entsprechenden Dimensionen der Raumeinheiten der Struktur zeigen isomorphe Kristalle eine weitgehende Vergleichbarkeit. Man kann die Raumeinheiten durch die Parameter charakterisieren (Fig. 10), wie den Kristall

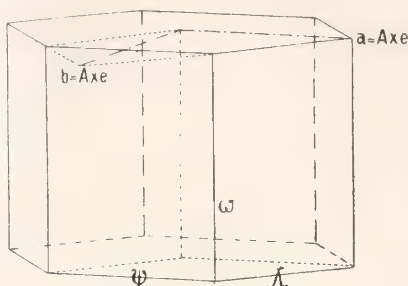


Fig. 10.

überhaupt; man nennt diese auf bestimmte Einheiten bezogen Parameter die topischen Axen χ, ψ, ω. Als Beispiel zur Erläuterung diene die isomorphe Reihe der rhombischen pseudohexagonalen Alkalisulfate. Als Raumeinheit ist hier ein einfaches Parallelepiped, rhombisches Prisma mit Basis (Fig. 10) zu wählen. Sein Volumen ist $V = \frac{M}{d}$, die Parameter ψ, χ und ω. Man hat also für diesen speziellen Fall nach einer kurzen Ableitung:

$$\chi = \frac{1}{2}\sqrt{1 + a^2} \cdot \sqrt[3]{\frac{2V}{ac}}; \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{2a^2V}{c}};$$

$$\omega = \sqrt[3]{\frac{2c^2V}{a}}.$$

Folgende Tabelle zeigt die vergleichbaren Größen V, χ, ψ und ω für unsere isomorphe Reihe:

	SO_4K_2	SO_4Rb_2	SO_4Cs_2	$SO_4(NH_4)_2$	SO_4Tl_2
V =	64,9	73,3	84,6	74,0	74,0
χ =	3,881	4,030	4,218	4,079	4,082
ψ =	3,857	4,004	4,185	4,005	3,964
ω =	4,996	5,237	5,517	5,202	5,230

Man kann einer solchen Tabelle nicht nur die mehr oder minder große Aenderung des Volumens mit der Zusammensetzung entnehmen, sondern auch ablesen, in welcher Weise die Aenderung in den Hauptrichtungen sich vollzieht.

Der Begriff der topischen Axen wurde etwa gleichzeitig von F. Becke (Anzeiger d. K. Akad. d. Wiss. Wien 1893, **30**, 204) und W. Muthmann (Zeitschr. f. Kristallogr. 1894, **22**, 497) eingeführt.

Die Formeln zur Berechnung von χ, ψ, ω sind natürlich bei anderem Elementarparallelepipeden, also insbesondere in anderen Systemen entsprechend zu modifizieren. Die Größen V, χ, ψ und ω ermöglichen, wie man sieht, jetzt auch einen Vergleich bei kubischen isomorphen Kristallen.

3f) Eutropie. Bei größeren isomorphen Reihen wurden mancherlei Gesetzmäßigkeiten für die Aenderung physikalischer Konstanten festgestellt, insbesondere bei den Untersuchungen von A. E. Tutton (Zeitschr. f. Kristallographie 1904, **38**, 602; 1908, **44**, 113; 1893, **21**, 491; 1906, **41**, 321) über die rhombischen Sulfate $SO_4\overset{I}{R}_2$ und die monoklinen Doppelsulfate $(SO_4)_2\overset{II}{R}\overset{I}{R}_2.6H_2O$, wobei $\overset{I}{R}$ = K, Rb, Cs, NH_4, Tl und $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Mn, Zn usw.. Bei den K-, Rb- und Cs-Salzen wachsen mit dem Mole-

kulargewicht regelmäßig die Größen V, χ, ψ, ω, β und auch die Brechungsindizes; NH_4- und Tl-Salz kommen hinsichtlich der Dimensionen der Raumeinheit immer in die Nähe des Rb-Salzes zu stehen. Durchwegs der Größe des Molekulargewichtes entspricht die Reihenfolge hinsichtlich der Dichte, der spezifischen Refraktion und der Dispersion.

G. Linck ist noch weiter auf solche gesetzmäßige Aenderung der Eigenschaften bei bestimmten Kristallreihen eingegangen. Stellt man gemäß seinen Darlegungen in einer isomorphen Reihe nur Elemente bezw. deren analoge Verbindungen zusammen, welcher einer Verwandtschaftsreihe des periodischen Systemes angehören, dann bilden die Kristalle inbezug auf alle Eigenschaften die gleiche Reihe wie in bezug auf das Molekulargewicht; die Zahlenwerte für eine Eigenschaft können dabei mit dem Molekulargewicht steigen (z. B. das Volumen) oder auch ihm entgegengesetzt in regelmäßiger Weise fallen. Diese Gesetzmäßigkeit bei solchen Verwandtschaftsreihen bezeichnet G. Linck als katamere Eutropie. Ordnet man hiernach eine eutropische Kristallreihe nach einer beliebigen Eigenschaft, dann sind die Kristalle gleichzeitig geordnet nach jeder beliebigen anderen Größe (z. B. Molekulargewicht). Wir entnehmen als Beispiel die rhombische Reihe der Karbonate von Ca (Aragonit), Sr (Strontianit), Ba (Witherit) und Pb (Cerussit):

	Mol. Gew.	Spez. Gew.	Achsenverhältnis	Spez. Wärme	Brechungsindizes (Na) α	β	γ
CO_3Ca	100,1	2,95	0,6228:1:0,7207	0,20	1,5300	1,6816	1,6860
CO_3Sr	147,6	3,74	0,6090:1:0,7239	0,144	1,515	1,516	1,667
CO_3Ba	197,4	4,32	0,5949:1:0,7413	0,108	1,530	1,682	1,866
CO_3Pb	266,9	6,60	0,6102:1:0,7230	0,081	1,804	2,076	2,078

Danach gilt als eutropisch nur die Reihe CO_3Ca, CO_3Sr, CO_3Ba, während das isomorphe Bleikarbonat nicht die nähere Beziehung aufweist.

Zwischen den Gliedern einer eutropischen Reihe gilt nach G. Linck noch eine weitere Beziehung auf Grund des von ihm benutzten Begriffes des Kristallvolumens KV (siehe S. 1062). Er berechnet den Quotienten $Q = \frac{KV.D}{M}$ (D = Dichte, M = Molekulargewicht) und findet, daß die Quotienten Q bei einer eutropischen Reihe in rationalem Verhältnis zueinander stehen; die Zahlen stellen nach ihm im allgemeinen eine arithmetische Reihe dar. Als Beispiel entnehmen wir wieder die Aragonitgruppe nach Umrechnung des Axenverhältnisses auf die Form 1:1,6056:1,1572 (Aragonit):

	KV	Q	Verhältniszahlen
Aragonit	1,858	0,05476	24
Strontianit	1,952	0,04911	22
Witherit	2,095	0,04584	20
Cerussit	1,942	0,04802	21

3g) Die isomorphen Mischkristalle. Die Bildung von chemisch und physikalisch homogenen Mischkristallen zeigt eine weitgehende Parallele mit der durch die chemische Verwandtschaft bedingten Kristallähnlichkeit von Stoffen und ist darum in erster Linie als Fähigkeit isomorpher Kristalle zu bezeichnen. Ein solcher Mischkristall ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihm zwei (oder auch mehr) Komponenten nicht in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis enthalten sind; aus zwei Komponenten kann sich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen aufbauen. In einem Mischkristall besteht keine eigentliche chemische Bindung der beiden Bestandteile, wohl aber ist eine gewisse Wechselwirkung zwischen ihnen, vielleicht bedingt durch ähnlich gerichtete Kristallisationskräfte, ein notwendiges Postulat. Das Wesen der isomorphen Mischkristalle äußert sich in einem allgemeinen, ihre physikalischen Eigenschaften beherrschenden Gesetz: Die physikalischen Eigenschaften (Dichte, Lichtbrechung usw.) von Mischkristallen sind eine Funktion der Eigenschaften der reinen Komponenten und ändern sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung; wohl nicht genau, aber doch vielfach mit größter Annäherung berechnen sich die gewöhnlichen Eigenschaften additiv proportional dem Mischungsverhältnis aus jenen der reinen Stoffe.

Diese einfache Beziehung zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung von Mischkristallen ist besonders deutlich am spezifischen Gewichte zu verfolgen. Zuerst hat Retgers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, 3, 497) die stetige Aenderung der Dichte an den Mischkristallen von SO_4K_2—$SO_4(NH_4)_2$ dargetan. Dieses Salzpaar bildet eine kontinuierliche Reihe von isomorphen Mischungen und soll hier als erläuterndes Beispiel in folgender Tabelle mit einigen Zahlen angeführt sein:

Tabelle siehe auf S. 1070 oben.

Die berechneten Werte der Dichte s sind für unser Beispiel additiv aus der prozentu-

Zusammensetzung der Mischkristalle in Gew.=% $(NH_4)_2SO_4$	s (beob.)	s (berechnet)
0	2,666	—
8,33	2,560	2,578
18,45	2,440	2,451
29,30	2,322	2,332
65,35	2,005	2,004
100	1,774	—

alen Zusammensetzung und den Eigenschaften der beiden reinen Salze abgeleitet.

Die Dichtebestimmung wurde wegen ihrer leichten Ausführbarkeit zu einem wichtigeren Hilfsmittel der chemischen Kristallographie, weil sie am raschesten eine Antwort liefert auf die Frage, ob zwei Stoffe zur Mischkristallbildung befähigt sind.

Andere physikalische Eigenschaften lassen sich nicht so einfach experimentell verfolgen wie gerade die Dichte; doch wurde noch für optische Erscheinungen, besonders für die Lichtbrechung die kontinuierliche Aenderung mit der Zusammensetzung nachgewiesen (Dufet, Bull. de la Soc. franç. micr. 18; F. Pockels, Kristalloptik. Leipzig 1906). Mischkristalle, besonders solche des kubischen Systemes, zeigen oft die Erscheinung optischer Anomalien.

Die eben behandelte Gruppe von physikalischen Erscheinungen (Dichte, Lichtbrechung) zeigt, daß in isomorphen Mischkristallen die Komponenten im wesentlichen mit ihren gewöhnlichen Kristalleigenschaften, also mit höchstens ganz wenig veränderter molekularer Beschaffenheit enthalten sind. Eine zweite Gruppe von physikalischen Erscheinungen (Schmelzung, polymorphe Umwandlung, Löslichkeit) ergibt nun des weiteren, daß trotzdem ein homogener Mischkristall nicht ein rein mechanisches Gemenge der isomorphen Komponenten darstellt. Die letzteren Erscheinungen betreffen das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen eines Stoffes. Ein Mischkristall zweier Stoffe verhält sich gegenüber einer anderen Phase der beiden, z. B. gegenüber einer gemischten Lösung, nicht wie ein mechanisches Gemenge, sondern wie ein einphasiges Gebilde. Mit der Mischkristallbildung zweier Komponenten ist also gleichzeitig ihre Vereinigung zu einer einzigen Phase verbunden. Die Gleichgewichtserscheinungen zwischen dem Mischkristall zweier Stoffe und einer anderen Phase derselben seien im folgenden kurz erläutert:

Schmelzen und Erstarren. Die Erstarrung einer gemischten Schmelze zweier isomorpher Stoffe vollzieht sich im allgemeinsten Fall in folgender Weise: Bei einer bestimmten Temperatur (Anfang der Erstarrung) setzt die erste Ausscheidung eines Mischkristalles ein, dessen Zusammensetzung von jener der Schmelze verschieden ist. Mit sinkender Temperatur wächst der erstarrte Teil, wobei sich kontinuierlich die Zusammensetzung beider Phasen ändert, weil jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht entspricht. Schließlich wird eine Temperatur (Ende der Erstarrung) erreicht, bei der eben der letzte Rest erstarrt; der Endkristall hat nun die ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze. Ein isomorpher Mischkristall besitzt also keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall. Auf der Zeitabkühlungskurve (Fig. 11) findet sich also in unserem besonderen Falle kein eigentlicher Haltepunkt; der Beginn a und das Ende b der Erstarrung äußern sich in einer veränderten Abkühlungsgeschwindigkeit.



Fig. 11.

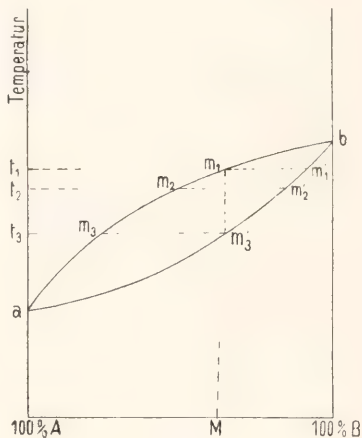


Fig. 12.

Verschieden zusammengesetzte Mischungen besitzen natürlich verschiedene Anfangs- und verschiedene Endtemperatur der Erstarrung. Mit Hilfe rechtwinkeliger Koordinaten für die prozentische Zusammensetzung der Mischungen der Stoffe A (Schm. P. = a) und B (Schm. P. = b) und für die Temperatur läßt sich ein vollständiges Erstarrungs- und Schmelzdiagramm übersichtlich darstellen (Fig. 12). Man trage für jede Temperatur einer beginnenden Erstarrung t_1, t_2, t_3 . . . die Zusammensetzung der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen ein. Dies ergibt zwei Kurven amb und am'b. Erstere gibt für eine bestimmte Temperatur t die Zusammensetzung der Schmelze, letztere jene des zugehörigen Mischkristalles an; ober-

halb amb ist alles flüssig, unterhalb am′b ist alles erstarrt; im Gebiete ambm′a stellt sich mit der Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Schmelze und Kristall ein.

Für eine bestimmte Mischung M beginnt die Erstarrung bei der Temperatur t_1. Die erste Ausscheidung sind die Mischkristalle m_1'; bei einer tieferen Temperatur t_2 sind Mischkristalle m_2' im Gleichgewicht mit der Schmelze m_2. Bei der Temperatur t_3 (Ende der Erstarrung) haben die Mischkristalle m_3' die ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze M. Bei der Erstarrung ändern also die Mischkristalle ihre Zusammensetzung längs des Kurvenstückes $m'\ m_1' \ldots m_3'$, die Schmelze dagegen längs des Stückes $m\ m_1 \ldots m_3$. In unserem Falle sind also die Mischkristalle reicher an B als die Schmelze.

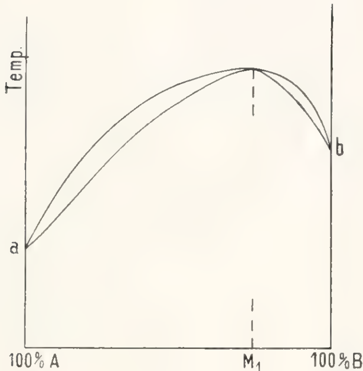


Fig. 13.

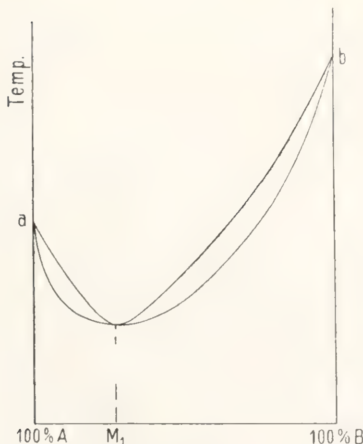


Fig. 14.

Das behandelte Beispiel stellt den Fall der lückenlosen Mischbarkeit ohne Maximun oder Minimum auf der Erstarrungskurve dar. In Figur 13 besitzt die Erstarrungskurve ein Maximum, in Figur 14 ein Minimum. In beiden letzteren Fällen findet bei einer ganz bestimmten Zusammensetzung M_1 homogene Erstarrung statt; sonst erfolgt sie ebenfalls mit Intervall.

Auf die möglichen Fälle bei begrenzter Mischbarkeit wird hier nicht eingegangen.

Polymorphe Umwandlungen. Mit Rücksicht auf die Analogie zwischen Schmelzung und polymorpher Umwandlung überhaupt lassen sich die eben gemachten Darlegungen auch auf die Umwandlung isomorpher Mischkristalle übertragen. Insbesondere besitzt ein Mischkristall im allgemeinen keinen Umwandlungspunkt, sondern ein Umwandlungsintervall.

Löslichkeit. Der Unterschied eines Mischkristalles gegenüber einem mechanischen Gemenge tritt besonders deutlich hervor bei der Gegenüberstellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und zwei sich nicht mischenden Bodenkörpern mit jenem bei isomorpher Mischbarkeit. Im ersteren Falle wird für eine bestimmte Temperatur ein vollständiges Gleichgewicht erreicht, worin Zusatz eines der drei zusammensetzenden Stoffe keine Aenderung hervorbringt. Ein Gleichgewicht zwischen Mischkristall und Lösung dagegen ist ein unvollständiges, abhängig vom Mengenverhältnis; Zusatz des Lösungsmittels oder eines der beiden isomorphen Stoffe führt immer zu einer neuen Gleichgewichtslage. Zu jedem Mischungsverhältnis der Komponenten in der Lösung gehört im allgemeinen ein ganz bestimmtes anderes Verhältnis im Mischkristall. Im Sinne der Phasenlehre haben wir eben im ersteren Falle (konstante Lösung zweier beliebiger Körper) drei Stoffe (Lösungsmittel und die beiden Körper) in vier Phasen (zwei Bodenkörper, Lösung, Dampf), im letzteren drei Stoffe in drei Phasen (Mischkristall, Lösung, Dampf).

Bei der Erläuterung der Kristallisation einer Lösung zweier isomorpher Stoffe beschränken wir uns wieder auf den Fall der lückenlosen Mischbarkeit. Bei einem Punkte der Einengung werden sich Mischkristalle mit bestimmter Zusammensetzung verschieden vom Mischungsverhältnis in der Lösung ausscheiden. Bei weiterer Verdampfung und Ausscheidung ändert sich stetig die Zusammensetzung des Mischkristalles; erst wenn der letzte Rest des Lösungsmittels weggeht, erreicht der Misch-

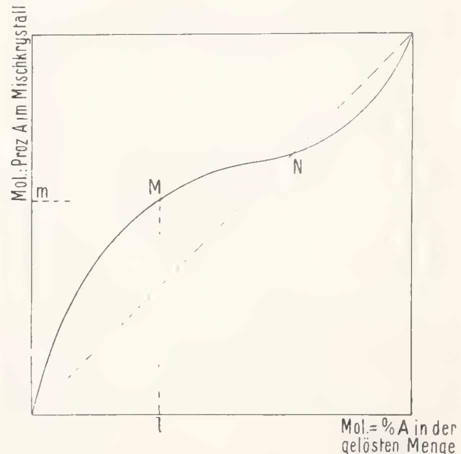


Fig. 15. Beispiel einer Löslichkeitskurve eines isomorphen Stoffpaares.

kristall das ursprüngliche Mischungsverhältnis der Lösung.

Die Löslichkeitskurve eines isomorphen Stoffpaares A und B für eine bestimmte Temperatur erhält man in einem Diagramm mit rechtwinkeligen Koordinaten für die prozentuale Zusammensetzung des Mischkristalles und für das Mischungsverhältnis von A und B in der Lösung (Fig. 15). In einem Punkt M auf der Löslichkeitskurve des angenommenen Beispieles enthalten die Mischkristalle m Mol.-Proz. A und sind im Gleichgewicht mit einer Lösung, deren gelöste Stoffmenge l Mol.-Proz. A enthält. In unserem Falle besitzt außerdem die Löslichkeitskurve einen besonderen Punkt N, für welchen das Mischverhältnis im Kristall und in der Lösung das gleiche ist.

Unbegrenzte und begrenzte Mischbarkeit. Zahlreiche Fälle sind untersucht, wo zwei isomorphe Stoffe in allen Verhältnissen zu Mischristallen sich vereinigen; es existiert hier zwischen zwei reinen Endgliedern eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Andererseits ist aber auch der Fall denkbar, daß zwei wirklich isomorphe Kristalle nur bis zu einem gewissen Grad sich gegenseitig aufnehmen. Von der ganzen isomorphen Mischkristallreihe existieren nur zwei Endstücke, welche sich an die beiden reinen Stoffe A und B anschließen (Mischkristallreihe mit Lücke). In der oben genannten Gruppe der Alkalisulfate kommen beide Fälle vor. Das Salzpaar SO_4K_2—$SO_4(NH_4)_2$ bildet eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, während bei SO_4K_2—SO_4Cs_2 die Mischbarkeit nur eine sehr begrenzte ist. Ein Vergleich der Werte für das Molekularvolumen V zeigt, daß große Verschiedenheit im Molekularvolumen oder in der Raumeinheit der Struktur der Mischkristallbildung entgegenwirkt.

3h) Beziehungen zu anderen Erscheinungen. In den beiden Grunderscheinungen der Isomorphie, Kristallähnlichkeit und Mischkristallbildung als Folge chemischer Aehnlichkeit, bestehen Beziehungen zu zwei anderen Erscheinungen:

Der sogenannte Eisensalmiak (Chlorammoniumkristalle mit Gehalt an Eisenchloridsalz) zeigt die Möglichkeit einer Aufnahme fremder Substanz von seiten eines kristallisierenden Stoffes, ohne daß chemische Verwandtschaftsbeziehungen erkenntlich wären. Solche Mischungen kann man als feste Lösungen im weiteren Sinne bezeichnen. Das Verhältnis der isomorphen Mischkristalle zu dieser wenig bekannten, erweiterten Mischfähigkeit im kristallisierten Zustand ist vielleicht durch eine besondere Bedingung für die molekulare Beschaffenheit bei ersteren charakterisiert; in den isomorphen Mischkristallen sind die beiden Komponenten offenbar mit den physikalischen Eigenschaften ihrer Kristallmoleküle enthalten, während für den erweiterten Bereich der festen Lösungen diese Bedingung nicht festgelegt ist.

Kristallähnlichkeit und orientierende Wirkung bei der Kristallisation in Verbindung mit einer gewissen chemischen Analogie machen auch die Begleiterscheinungen bei den sogenannten regelmäßigen Verwachsungen aus. Beispiele hierfür sind die Stoffpaare Calcit (CO_3Ca)-Natriumnitrat (NO_3Na) und Baryt (SO_4Ba)-Kaliumpermanganat (MnO_4K). Calcit und Natriumnitrat kristallisieren mit einem ganz ähnlichen Grundrhomboeder; ihre chemische Formel weist eine gewisse Analogie auf; ein Tropfen Natriumnitratlösung scheidet auf einer Spaltfläche des Calcites das Salz in bestimmter Orientierung ab. Bei einer solchen regelmäßigen Verwachsung ist ferner der bestimmende Einfluß einer Aehnlichkeit in Molekularvolumen und topischen Achsen nachgewiesen. Aehnliches gilt für das rhombische Salzpaar SO_4Ba-MnO_4K. Die regelmäßigen Verwachsungen bringen offenbar ebenfalls gewisse chemische Verwandtschaftsbeziehungen zweier Stoffe im kristallisierten Zustand zum Ausdruck und schließen sich darum mehr an die mit der Isomorphie verbundenen Erscheinungen an.

In rein kristallographischer Hinsicht zeigen Stoffe, wie die eben genannten, größte Aehnlichkeit in Gestalt und Volumen, obwohl von eigentlicher chemischer Verwandtschaft der Moleküle selbst nicht gesprochen werden kann. Man hat für diese besonderen Fälle die Bezeichnung Homöomorphismus benutzt. Die geometrische Aehnlichkeit sei durch die beiden folgenden Beispiele dargetan:

I.	Rhomboederwinkel
Calcit (CO_3Ca, rhomboedrisch)	74° 55′
Natriumnitrat (NO_3Na, rhomboedr.)	73° 27′

II.	a:b:c
Aragonit (CO_3Ca, rhombisch)	0,6224:1:0,7205
Kaliumnitrat (NO_3K, rhomb.)	0,591:1:0,701

Durch die Fähigkeit, in regelmäßiger paralleler Anordnung aufeinander zu verwachsen, sind besonders auch isomorphe Kristalle ausgezeichnet. Ein Kristall von gewöhnlichem Alaun z. B. wächst in einer gesättigten Chromalaunlösung regelmäßig weiter; wir haben den Fall der parallelen Ueberwachsung isomorpher Stoffe. Man kann besonders bei Mischkristallen Schichten von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Bei isomorphen Stoffen vermag selbst ein beliebiges Bruchstück des einen Kristalles in der Lösung des anderen Stoffes wieder „auszuheilen". Solche Kristalle, welche sich aus Schalen und Zonen von verschiedener Zusammensetzung aufbauen, hat man als Schichtkristalle bezeichnet. Bei Mi-

neralien beobachtet man z. B. sogenannten zonaren Bau häufig in der Reihe der Plagioklase.

Diese Schichtkristallbildung ist zur Grundlage einer Theorie des Mischkristallbaues von O. Wiener (Physik. Zeitschr. 1904, 5, 332) und Ambronn (Zeitschr. f. phys. Chemie 1897, 22, 121) gemacht worden. Danach soll ein isomorpher Mischkristall durch die submikroskopische orientierte Verwachsung der Komponenten zustande kommen und also sozusagen ein Schichtkristall sein, aufgebaut aus abwechselnden dünnsten Schichten der enthaltenen Stoffe.

4. Morphotropie. Im vorhergehenden Abschnitt über Isomorphie haben wir in der Vergleichbarkeit der Kristallform bestimmter Stoffe ein Hilfsmittel zur Erforschung der Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung gefunden. Die Ausdehnung des Vergleiches auf die Kristallisation von Stoffen von geringerem Verwandtschaftsgrade als er bei Isomorphie vorliegt, führt zu dem erweiterten Gebiet der Morphotropie. Diese umfaßt allgemein nach P. Groth die Frage, welche Aenderungen im Kristallbau allmähliche Aenderungen im Moleküle begleiten.

Die morphotropische Vergleichung zweier kristallisierter Stoffe erfordert wieder die Kenntnis der Raumeinheiten ihrer Kristallstruktur; als Maße dienen dann deren Volumina V und die topischen Achsen χ, ψ, ω.

Das umfangreichere Gebiet der Morphotropie befindet sich hinsichtlich der Einzelforschung noch mehr in einem anfänglichen Zustand. Gegenstand der Vergleichung sind in erster Linie organische Stoffe, weil hier durch allmähliche Substitution verhältnismäßig geringe Aenderungen im chemischen Molekül in der mannigfachsten Weise vorzunehmen sind. In den Bereich der Untersuchung wurde z. B. die morphotropische Wirkung einer Substitution von Wasserstoff durch Methyl, durch die Nitrogruppe NO_2, durch Hydroxyl OH, durch Carboxyl COOH gezogen.

Als spezielles Beispiel sei folgendes erläutert:

Morphotropische Wirkung einer Methyl- und Aethylsubstitution im Ammoniumjodid. Ammoniumjodid NH_4J kristallisiert kubisch mit hexaedrischer Spaltbarkeit; Tetramethylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid zeigen in ihren tetragonalen Kristallen deutlich morphotropische Beziehungen zum Ammoniumsalz. Die Kohäsionsverhältnisse bedingen ähnliche Elementarparalleloeder, nämlich den Würfel, bezw. tetragonales Prisma mit Basis. Die vergleichbaren Volumina V und Parameter χ, ψ, ω werden auf Grund der Kristallmessung und Dichtebestimmung erhalten.

	V	χ	ψ	ω
NH_4J	57.5	3,860	3,860	3,860
$N(CH_3)_4J$	108,7	5.319	5,319	3,842
$N(C_2H_5)_4J$	162,9	6,648	6,648	3,686

Durch Einführung von Methyl bezw. Aethyl an Stelle der vier H-Atome im Ammoniumjodid wächst das Volumen des Elementarparalleloeders, aber nur in den zwei Richtungen χ und ψ in größerem Maße, während in der dritten Richtung ω die Ausdehnung nur sehr gering ist.

Aehnlich geartete Strukturbeziehungen konnten bereits für eine große Zahl von vergleichsfähigen Kristallen festgestellt werden. Es sind dies Stoffe von geringerem Verwandtschaftsgrade als die isomorphen. Die Morphotropie im weiteren Sinne vergleicht also Stoffe mit größerer Verschiedenheit im Kristallbau. Diese Ausdehnung des kristallographischen Vergleiches zum Zwecke einer Ermittelung von Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung umfaßt aber nicht mehr jenen Sicherheitsgrad in der Feststellung der Kristallstruktur wie bei der Isomorphie. Je größer eine morphotropische Kristallreihe ist und je deutlicher die Vergleichung von Struktureigenschaften sich gestaltet, um so zuverlässiger werden die Schlußfolgerungen hinsichtlich des Kristallbaues. Die Fähigkeit der Mischkristallbildung ist bei Stoffen, für deren Kristalle morphotrope Beziehungen im weiteren Sinne mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen sind, im allgemeinen nicht zu erwarten und kann deswegen nicht mehr zum Nachweis struktureller Verwandtschaftsbeziehungen dienen.

Literatur. ***A. Arzruni***, *Die Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung. In Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie. Braunschweig 1898.* — ***R. Brauns***, *Chemische Mineralogie. Leipzig 1896.* — ***C. Doelter***, *Physikalisch-chemische Mineralogie. Leipzig 1905.* — ***P. Groth***, *Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.* — ***G. Linck***, *Grundriß der Kristallographie, 3. Aufl. Jena 1913.* — *Gesammelte Schriften von* ***E. Mitscherlich***, *Berlin 1896.* — ***H. W. Bakhuis-Roozeboom***, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, I und II. Braunschweig 1901 und 1904.* — ***G. Tamann***, *Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.*

B. Gossner.

Kristalle.

Flüssige Kristalle.

1. Definition. 2. Geschichtliches. 3. Chemische Reinheit, Zusammensetzung und Konstitution. Ansichten von Quincke, Tammann, Nernst. Untersuchungen Vorländers. 4. Physikalische Eigenschaften der kristallinischen Flüssigkeiten. 5. Form und optisches Verhalten der flüssigen Kristalle. 6. Verschiedene Anschauungen.

1. Definition. Flüssige Kristalle sind chemisch homogene reine Stoffe, die in einem bestimmten Temperaturintervall Eigenschaften einer Flüssigkeit, den Mangel einer Elektrizitätsgrenze, mit Eigenschaften eines Kristalls, nämlich mit der Fähigkeit, in ihrer Lösung zu wachsen, und, wenn sie nicht regulär sind, mit Doppelbrechung, verbinden. Mit Rücksicht auf diese Eigenschaften sind die Körper fließende Kristalle, fließend-weiche Kristalle, flüssige Kristalle, kristallinische Flüssigkeiten, doppelbrechende Flüssigkeit, anisotrope Flüssigkeiten, kristallinisch-flüssige Substanzen, und, mit Rücksicht auf eigenartige Bewegungserscheinungen, scheinbar lebende Kristalle genannt worden. Der Ausdruck flüssige Kristalle gilt für die Einzelformen, die der kristallinischen Flüssigkeiten für ihre Aggregate.

2. Geschichtliches. Die flüssigen Kristalle als solche sind von O. Lehmann entdeckt worden; seine erste Abhandlung „über fließende Kristalle" ist i. J. 1889 erschienen, ihr folgte i. J. 1890 eine solche „über tropfbar flüssige Kristalle" und „über kristallinische Flüssigkeiten". Den Anstoß zu der erstgenannten Veröffentlichung gab das Benzoat des Cholesteryls, das F. Reinitzer an Lehmann eingeschickt hatte und an dem schon Reinitzer auffallendes, sich scheinbar widersprechendes Verhalten beobachtet hatte, daß nämlich die Substanz gewissermaßen zwei Schmelzpunkte zeigt, indem sie bei 145,5° zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit schmilzt, die bei 178,5° plötzlich völlig klar wird. Beim Abkühlen tritt zunächst eine violette und blaue Farbenerscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt; danach erst erstarrt die Substanz bei weiter fallender Temperatur zu einer weißen, kristallinischen Masse. Durch mikroskopische Untersuchung hat Reinitzer weiter festgestellt, daß beim Schmelzen der festen Substanz zur trüben Flüssigkeit die Trübung nicht durch ausgeschiedene Kristalle, sondern durch eine Flüssigkeit bewirkt werde, welche in der geschmolzenen Masse ölige Streifen bildet und bei gekreuzten Nikols hell erscheint (Fig. 1).

O. Lehmann bestätigte die Beobachtung von Reinitzer und stellte fest, daß die rätselhafte, dem Temperaturintervall 145° bis 178,5° entsprechende Modifikation des Cholesterylbenzoats wirklich eine kristallisierte, völlig einheitliche, enantiotrope

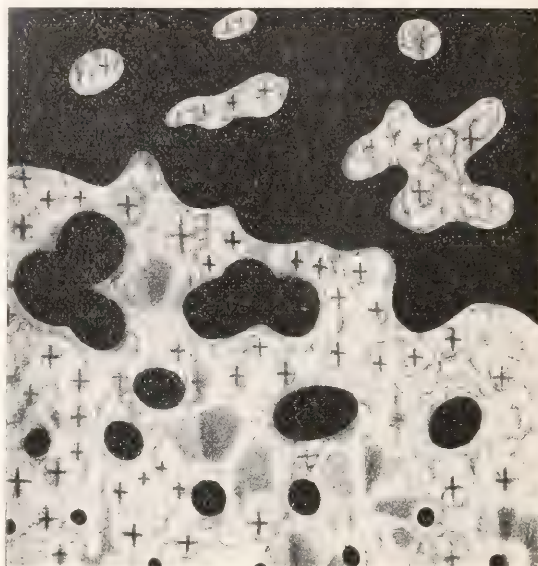


Fig. 1. Cholesterylbenzoat, verunreinigt, ein Brei doppelbrechender, flüssiger Kristallmasse mit „öligen" Streifen.

Modifikation sei, daß es doppelbrechende Kristalle seien, deren Aggregatzustand aber dem Flüssigkeitszustand so nahe steht, daß sie nicht imstande sind, auch nur der Einwirkung des eigenen Gewichts Widerstand zu leisten, sondern wie Syrup oder flüssiger Gummi zerfließen; sie fließen mit der Flüssigkeit, als ob sie nur optisch anisotrope Teile dieser selbst wären. Von dem bis dahin Bekannten war ihnen nur etwa die reguläre Modifikation von Jodsilber an die Seite zu stellen, deren Kristalle nach früheren Untersuchungen Lehmanns wachsartige Konsistenz haben. Die Kristalle von dieser Beschaffenheit nannte Lehmann fließende Kristalle.

Bei diesen war es noch zweifelhaft, ob sie eine meßbare Elastizitätsgrenze besitzen; eine solche fehlt vollständig nach Lehmanns weiteren Beobachtungen den von L. Gattermann dargestellten Präparaten des Azoxyphenetol und Azoxyanisol; das erstere ist in dem Temperaturintervall von 134° bis 165°, das andere von 116° bis 134° völlig flüssig und doch stark doppelbrechend, auf ihren Zustand bezieht sich der Titel der Abhandlung tropfbarflüssige Kristalle.

Ihnen fehlt ein Merkmal der Kristalle, polyedrische Form; fließend-weiche Kristalle, die eine Form zu bilden vermögen, entdeckte Lehmann am ölsauren Kalium und Ammonium; sie bilden quadratische Pyramiden, sind aber so weich, daß, sobald zwei sich berühren, sie zu einem zusammenfließen, daß sie beim Strömen der Flüssigkeit an einem Hindernis sich deformieren, auch Tropfenform annehmen, nachher aber sich wieder strecken und zu ihrer Normalform ausrecken. Die Kraft, welche die gestörte Form der flüssigen Kristalle wieder herstellt, hat Lehmann „Gestaltungskraft" genannt. Analog wie Ammoniumoleat verhält sich in seiner fließend-kristallinischen Modifikation der von Vorländer (1904) dargestellte Paraoxybenzoesäureäthylester, der Paraazoxybromzimtsäureäthylester und das Lecithin. Nach den Ausführungen Lehmanns sind diese fließenden Kristalle, trotz der polyedrischen Form, welche sie frei schwebend annehmen, wahre Flüssigkeiten.

Eigenartige Gestaltänderungen und Bewegungserscheinungen beobachtete Lehmann an dem von Vorländer dargestellten Paraazoxyzimtsäureäthylester, nach Zusatz von Lösungsmittel in der Nähe des Schmelzpunktes der kristallinisch-flüssigen Modifikation, indem sich da stab- und schlangenförmigen Gebilde entwickeln, die sich bewegen und die Lehmann deswegen scheinbar lebende Kristalle genannt hat.

Die Deutungen, welche Lehmann seinen Beobachtungen gegeben hat, haben vielfach Widerspruch gefunden und zu sehr heftigen Polemiken (gegen Nernst, Tammann, Quincke) Veranlassung gegeben, während sie andererseits durch exakte Untersuchungen (von R. Schenck und Vorländer) Bestätigung und Erweiterung erfahren haben. Im folgenden soll versucht werden, das tatsächliche zusammenzustellen ohne Berücksichtigung der theoretischen Erörterungen und der mehr oder weniger unklaren und phantastischen Folgerungen; von Jodsilber, der einzigen anorganischen Verbindung, die nach Lehmanns Beobachtungen eine kristallinisch-flüssige Modifikation besitzt, wird abgesehen, da die Erscheinungen sehr wenig prägnant sind und zur Klärung nicht wesentlich beitragen. Zudem besitzt nach den neuesten, im Laboratorium von Vorländer angestellten Untersuchungen Tubandts die aus dem Schmelzfuß erhaltene Kristallmasse, wenn das Jodsilber unter vollständigem Lichtausschluß und sorgfältiger Vermeidung auch kleiner Spuren organischer Substanz oder anderer Verunreinigung dargestellt war, auch dicht vor dem Schmelzpunkt nicht einen so hohen Grad von Plastizität, daß man sie als flüssig im gewöhnlichen Sinne des Wortes bezeichnen könnte. Jodsilber dürfte demnach auf der Reihe der kristallinisch-flüssigen Substanzen zu streichen sein, die Erscheinung wäre dann auf organische Verbindungen beschränkt.

3. Chemische Reinheit, Zusammensetzung und Konstitution. Ansichten von Quincke, Tammann und Nernst. Wenn eine Substanz, die flüssige Kristalle zu liefern vermag, in einem Kölbchen wenig über ihren ersten Schmelzpunkt erhitzt wird, so schmilzt sie zu einer trüben, in dickerer Schicht undurchsichtigen, aber vollkommen flüssigen Masse; die mikroskopisch-optische Prüfung zeigt, daß sie in diesem Zustand doppelbrechend ist. Wegen dieser Trübung ist von Quincke, Tammann und Rotarski die chemische Homogeneität und Reinheit bezweifelt und für p-Azoxyanisol z. B. angenommen worden, daß ihm gleichzeitig entstandenes p-Azoanisol beigemischt sei. R. Schenck und Eichwald konnten jedoch nachweisen, daß das von dem Azoanisol völlig gereinigte Azoxyanisol die Phänomene noch viel charakteristischer und schöner zeigt als das verunreinigte Präparat; sie haben den strengen Beweis dafür erbracht, daß fremde Verunreinigungen die Ursache für das Auftreten der trüben Schmelzflüsse nicht sein können.

Der von Quincke und in etwas anderer Form von G. Wulff erhobene Einwand, daß in der trüben Schmelze feste Kristalle enthalten seien, die von einer dünnen Flüssigkeitshaut umhüllt werden, wurde durch Untersuchungen von Abegg und Seitz widerlegt, die aus der Größe der Dielektrizitätskonstanten der kristallinischen Flüssigkeiten und aus deren Verhältnis zu den Konstanten der klaren Schmelze und der festen Kristalle den Schluß gezogen haben, daß in der trüben Schmelze feste Kriställchen nicht vorhanden sein können. Tammann und Nernst hatten angenommen, daß die trübe Schmelze aus zwei flüssigen Substanzen bestehe, von denen die eine ein in der anderen mehr oder weniger lösliches Reduktionsprodukt der anderen sei, und daß beide eine Emulsion miteinander bilden, es konnte aber kein Beweis für diese Annahme erbracht werden, dagegen haben Lehmann, Schenck und Vorländer viele Gründe, die Art der Doppelbrechung, das Auftreten der Doppelbrechung auch in völlig reiner Substanz, vorgebracht, welche gegen diese Annahme sprechen. Zudem sind die Schmelzen nur trüb, insofern sie Aggregate flüssiger Kristalle bilden, während isolierte flüssige Kristalle klar durchsichtig sind. Nach allen Untersuchungen ist nicht daran zu zweifeln, daß die flüssigen Kristalle chemisch reine, homogene Körper sind.

Nach den Untersuchungen Vorländers über die Konstitution der kristallinisch-flüssigen Substanzen steht die Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten in der allernächsten Beziehung zu dem Bau des chemischen Moleküls und wird der kristallinisch-flüssige, anisotrope Zustand durch eine möglichst lineare Struktur der Moleküle hervorgerufen; und wie das Molekül lineare Struktur hat, nach einer Richtung (Achse) gestreckt ist, so sind auch die Kristalle in optischer Hinsicht einachsig. Es besteht somit eine Beziehung zwischen der linearen Gestalt der Moleküle und der Gestalt bezw. den optischen Eigenschaften der flüssigen Kristalle. Jedoch besitzt nicht jede Substanz, für die eine derartige Struktur angenommen werden kann, eine kristallinisch-flüssige Phase. Nach Vorländers Untersuchungen tritt bei den Benzolderivaten die kristallinisch-flüssige Phase nur bei Para-Disubstitutionsprodukten auf, nicht bei den m- und o-Derivaten. Sobald zu den beiden Para-Substituenten ein dritter Substituent hinzutritt wird der kristallinisch-flüssige Zustand verhindert. Je mehr die Struktur nach der Länge des Moleküls ausgedehnt wird, um so günstiger ist sie für den kristallinisch-flüssigen Zustand. Die Verbindungen $RO.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OR$ oder $RO.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.COOH$ u. a. sind kristallinisch-flüssig im Gegensatz zu den kürzeren $RO.C_6H_4.N{:}N.C_6H_5$ und $RO.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_5$. Infolge von Verzweigung der Kohlenstoffkette sind die α-Substitutionsprodukte der p-Methoxyzimtsäure für sich nicht kristallinisch-flüssig, während die Säure eine solche Phase gibt. Während bei der Azoxybenzoesäure nur der Aethyläther kristallinisch-flüssig ist, bilden sämtliche aliphatische Ester der p-Azoxyzimtsäure vom Methyl- bis zum Cetylester die kristallinisch-flüssige Phase. Bei Verbindungen mit freiem Phenolhydroxyd existieren keine kristallinisch-flüssigen Phasen. Auf Grund dieser Erfahrungen konnte Vorländer die Zahl der bekannten Substanzen mit kristallinisch-flüssigen Modifikationen um mehr als 200 vermehren: sie könnte auf dem gleichen Wege beliebig vermehrt werden.

Die Verbindungen, welche die eine oder andere Erscheinung der kristallinisch-flüssigen Kristalle besonders deutlich zeigen, sind u. a. die folgenden:

1.	Cholesterylbenzoat	$C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$
2.	Cholesterylpropionat	$C_{27}H_{45}.C_3H_5O_2$
3.	p-Azoxyanisol	$CH_3O.C_6H_4.N \overset{O}{\diagdown} N.C_6H_4.CH_3O$
4.	p-Azoxyphenetol	$C_2H_5O.C_6H_4.N \overset{O}{} N.C_6H_4.C_2H_5O$
5.	p-Azoxyanisolphenetol	$CH_3O.C_6H_4.N \overset{O}{} N.C_6H_4.C_2H_5O$
6.	p-Azoxybenzoesäureäthylester	$O \left\langle \begin{matrix} N.C_6H_4.COOC_2H_5 \\ \mid \\ N.C_6H_4.COOC_2H_5 \end{matrix} \right.$
7.	p-Azoxyzimtsäureäthylester	$O \left\langle \begin{matrix} N.C_6H_4.CH{:}CH.COOR \\ N.C_6H_4.CH{:}CH.COOR \end{matrix} \right.$
8.	p-Methoxyzimtsäure	$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.COOH$
9.	Anisal-p-aminozimtsäureester	$CH_3O.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.CH{:}CH.COOR$
10.	Anisaldazin	$CH_3O.C_6H_4.CH{:}N.N.CH.C_6H_4.CH_3O$

Die ölsauren Salze, die wie Kalium- und Ammoniumoleat gewisse Erscheinungen, polyedrische Form verbunden mit Flüssigkeitszustand, besonders deutlich wahrnehmen lassen, sind kaum je chemisch völlig einheitliche Stoffe, die Konstitution der Oelsäure pflegt man aber ebenfalls durch eine lange offene Kette darzustellen.

4. **Physikalische Eigenschaften der kristallinischen Flüssigkeiten.** Jede Substanz, die eine kristallinisch-flüssige Phase zu bilden vermag, besitzt wenigstens zwei Schmelzpunkte; bei dem ersten geht die kristallinisch-feste Substanz in die trübe kristallinisch-flüssige über, bei dem zweiten wird diese klar, isotrop, er wird daher als der Klärungspunkt bezeichnet. Nicht selten zeigt eine derartige Substanz im festen Zustand Polymorphie und ist enantiotrop; nach ihrem Verhalten im flüssigen Zustand können die Substanzen auch in bezug auf diesen als polymorph, enantiotrop oder monotrop aufgefaßt werden. Wie eine bestimmte Modifikation einer polymorphen festen Substanz innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalles beständig ist, so auch die kristallinisch-flüssige Modifikation; die untere Grenze bildet der Schmelzpunkt, bei welchem der Uebergang aus dem festen in den trübflüssigen anisotropen Zustand erfolgt,

die obere Grenze ist der Klärungspunkt, bei welchem die Flüssigkeit klar und isotrop wird. Diese Punkte sind für einige der Substanzen folgende (nach Schenck):

	Schmelzpunkt	Klärungspunkt
Cholesterylbenzoat . .	145.5°	178,5°
Cholesterylpropionat .	98°	114°
p-Azoxyanisol.	116°	134°
p-Azoxyphenetol . . .	137,5°	168°
p-Azoxyanisolphenetol .	93,5°	149,6°
Anisaldazin	160°	180°
p-Azoxybenzoesäureäthylester	113,5°	120 5°

Wird die Schmelze, nachdem die Klärungstemperatur überschritten war, wieder abgekühlt, so durchläuft sie zunächst wieder den kristallinisch-flüssigen Zustand, ehe sie kristallinisch-fest wird, es besteht vollkommene Analogie mit enantiotropen Substanzen. Nur Cholesterylacetat verhält sich in dieser Beziehung anders, indem für die kristallinisch-flüssige Form kein begrenztes Beständigkeitsgebiet existiert, ihre Arten verhalten sich wie monotrope Körper. R. Schenck u. Fr. Schneider ist es gelungen, die enantiotropen Modifikationen des p-Azoxyanisol in monotrope überzuführen, indem sie durch Beimischung einer fremden Substanz (Benzophenon) bewirkten, daß der Umwandlungspunkt der kristallinisch-flüssigen Phase in die isotrop-flüssige unter den Umwandlungspunkt der festen in die kristallinisch-flüssige Phase herabgedrückt wurde. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt dann unter dem Umwandlungspunkt wie es bei monotropen Körpern sein muß.

Wie ein kristallinisch-fester Körper mehrere Modifikationen bilden kann, so auch kristallinisch-flüssige Körper; die Polymorphie im flüssigen Zustand hat zuerst F. M. Jaeger am Cholesterylcaprinat beobachtet, das sodann O. Lehmann weiter untersucht hat; es besitzt drei flüssige Zustände, einen isotrop- und zwei kristallinisch-flüssige, die sich durch verschiedene Doppelbrechung unterscheiden und von denen die eine in die andere durch Temperaturänderung übergeführt werden kann; bei der Umwandlung beobachtet man, daß die Kristalle der neuen Modifikation in regelmäßiger Orientierung gegen die ersteren auftreten; die molekulare Richtkraft der Modifikation I erstreckt sich auch auf die angrenzenden Moleküle der Modifikation II. Der von Vorländer und Wilke dargestellte Anisal-p-aminozimtsäureäthylester geht bei 108° aus dem kristallinisch-festen Zustand in eine zähflüssige Masse über, diese wandelt sich bei 117° in eine andere dünnflüssige, doppelbrechende Flüssigkeit um, welche bei 136° in die isotrope Schmelze übergeht; beim Abkühlen treten die einzelnen Zustände in der umgekehrten Reihenfolge auf, verhalten sich demnach enantiotrop. Andere Substanzen besitzen noch eine größere Zahl flüssiger Zustände, der Anisalaminozimtsäureäthylester besitzt deren vier, drei kristallinisch-flüssige, eine isotrope mit den vier Uebergangspunkten 106°, 109°, 117° und 138°; der Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester gar deren fünf mit den 5 Schmelz- und Umwandlungspunkten bei 145°, 178°, 204°, 208° und 216°; seine Modifikationen sind sehr zäh und tragen den Charakter von Harzen.

Neben Modifikationen, die im Verhältnis der Enantiotropie stehen, kommen auch monotrope vor, beiderlei Arten bei derselben Substanz oder auch nur monotrope. So besitzt nach Vorländer Aethoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester eine enantiotrope kristallinisch-flüssige und eine monotrope kristallinisch-flüssige Phase, dazu zwei feste Phasen. Uebergangspunkte 124°, 94°, 76°. Aethoxybenzalamino-α-Aethylzimtsäureäthylester besitzt 2 monotrop kristallinisch-flüssige Phasen und 2 feste Phasen. Uebergangspunkte 73°, 61°, 45°.

Manche Substanzen schmelzen zwar zu einer kristallinischen Flüssigkeit, es fehlt ihnen aber die isotrop-flüssige Phase; sie sind etwa solchen Körpern zu vergleichen, die bei einfachen Atmosphärendruck verdampfen ohne zu schmelzen. Dies findet sich bei Bis-p-nitrobenzal-p-phenylen-diamin und Bisphenylbenzalphenylendiamin.

Wie der Schmelzpunkt allgemein, so ist nach den Untersuchungen von R. Schenck auch der Klärungspunkt von äußeren Druck abhängig, der Uebergang in die isotrope klare Flüssigkeit vollzieht sich unter Auftreten einer Wärmetönung und plötzlicher Aenderung der Dichte; durch Zusatz fremder Substanzen kann der Klärungspunkt beträchtlich herabgedrückt werden. Während die trüben Schmelzen mit fremden Stoffen nur in beschränktem Umfange mischbar sind, mischen sie sich untereinander meist in allen Verhältnissen. Da sie in dieser Beziehung den Mischungen isomorpher fester Stoffe ähneln, bezeichnet Schenck sie als isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle; wie der Schmelzpunkt dieser aus dem der Komponenten nach der Mischungsregel berechenbar ist, so gelang es Schenck, auch den Klärungspunkt eines flüssig isomorphen Gemisches aus denen der Komponenten zu ermitteln; der von p-Azoxyanisol wird z. B. durch den Zusatz der p-Azoxyphenetols nicht erniedrigt, sondern erhöht. Mischkristalle können bei kristallinisch-flüssigen Stoffen nicht nur durch gleichzeitige Kristallisation, sondern auch durch Diffussion ent-

stehen, sobald die beiden kristallinischen Flüssigkeiten ineinander löslich sind. Zwei kristallinisch-flüssige Modifikationen desselben Stoffes mischen sich nur in beschränktem Verhältnis.

Der Grad des Flüssigkeitszustandes der trüben Schmelzen ist bei verschiedenen Substanzen verschieden und von der Temperatur abhängig. Um ein Urteil über den Grad der Zähigkeit der kristallinischen Flüssigkeiten zu bekommen, sind von Schenck und Eichwald messende Bestimmungen ausgeführt worden. In der Tabelle sind, da die Zähigkeit eine mit der Temperatur veränderliche Größe ist, die oberen und die unteren beobachteten Werte angegeben. Als Maßstab dient die Zähigkeit des Wassers bei 0^0, welche gleich 100 gesetzt wird.

Substanz	Zähigkeit der aniso- trop. Pase	Zähigkeit der iso- trop. Phase beim Klär.-Punkt
Cholesterylbenzoat . .	893—621	420
p-Azoxybenzoesäure-äthylester	856—472	357
p-Diacetoxylstilben-chlorid	327—309	449
p-Azoxyanisolphenetol .	171—111	167
p-Azoxyanisol.	141—128	174
p-Methoxyzimtsäure . .	106— 91	159
p-Azoxyphenetol . . .	79— 66	95

Die beiden ersten Stoffe besitzen die Konsistenz ungefähr von Olivenöl, die übrigen die der höheren Alkohole, der letzte ist dünnflüssiger als Wasser. Bei der Mehrzahl der untersuchten Körper erwies sich die anisotrope Flüssigkeit bedeutend beweglicher als die isotrope, die Zähigkeit steigt beim Klärungspunkt plötzlich auf den höheren Betrag. nur bei den beiden zähesten Stoffen besitzt die anisotrope Phase die größere Zähigkeit. Sorgfältigste Untersuchungen über die Zähigkeit in der allernächsten Umgebung des Umwandlungspunktes der anisotropen in die isotrope Schmelze, die Schenck, Hempelmann und Dickenschied ausgeführt haben, haben das übereinstimmende Resultat gegeben, daß die Zähigkeitskurve ein Minimum besitzt und von dieser tiefsten Stelle wieder ansteigt, daß eine Diskontinuität nicht nachzuweisen ist, daß die Kurven hierin den Emulsionskurven gleichen. Dies findet aber auch bei solchen kristallinischen Flüssigkeiten statt, deren anisotrope Schmelze klar ist und sicher nicht als eine Emulsion angesprochen werden kann.

Der scheinbar stetige Uebergang von den Konstanten der kristallinischen zu denen der amorphen Schmelze ist nur auf die Zähigkeit beschränkt, schon nicht mehr auf die Dichte: so ist für Anisaldazin durch Conrat festgestellt worden, daß beim Klärungspunkt die Aenderung der Dichte unstetig erfolgt, indem der Wert von 2,034 der isotropen Schmelze bei $183{,}72^0$ auf 1,315 der anisotropen Schmelze bei $182{,}33^0$ springt, wobei der Klärungspunkt bei $182{,}75^0$ liegt.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten durch Abegg und Seitz, Eichwald, Bühner u. a. haben ergeben, daß diese Größe bei der Umwandlung der einen in die andere flüssige Phase kaum eine Aenderung erfährt, während beim Erstarren ein beträchtliches Sinken dieser Größe eintritt. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten sind nach Bühner

Zustand	Azoxyanisol.	Azoxyanisol-phenetol.	Methoxy-zimtsäure	Azoxy-benzoesäure-äthylester
isotropflüssig . .	4,8	4,8	4,3	5,2
anisotropflüssig .	4,9	4,9	4,3	4,8
fest	2,4	3,3	2,9	2,8

Spätere Messungen von Specht und Sultze nach verfeinerten Methoden von Drude ergaben, daß die Temperaturkurve der Dielektrizitätskonstanten sowohl beim Uebergang aus der isotropflüssigen zur anisopflüssigen Schmelze, als auch bei den Uebergängen zwischen zwei anisotrop-flüssigen Phasen zwar kleine, aber doch deutlich wahrnehmbare Diskontinuitäten aufweist. So beträgt die D. E. des p-Azoxyanisol nach Specht bei $139{,}1^0$ (isotrope Schmelze) 5,232, bei $132{,}6^0$ (anisotrope Schmelze) 5,479.

Die Messung der optischen Konstanten der flüssigen Kristalle ist begreiflicherweise mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. O. Lehmann erhielt für Parazoxyphenetol durch Suspension in einer gleich stark brechenden Flüssigkeit als Werte der Hauptbrechungsexponenten 1,8 und 1,5; die Stärke der Doppelbrechung an der gleichen Substanz hat er zu 0,33, Mauguin zu 0,37 gemessen. Nach den Messungen und Berechnungen von E. Dorn und W. Lohmann ist für die zweite kristallinisch-flüssige Phase von Aethoxybenzalamino-α-Aethylzimtsäureäthylester für Na-Licht bei 28^0 $\omega = 1{,}529$; $\varepsilon = 1{,}907$ $\varepsilon - \omega = 0{,}378$; für Aethoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester $\omega = 1{,}520$ und $\varepsilon = 1{,}914$, $\varepsilon - \omega = 0{,}394$. Die Doppelbrechung ist demnach reichlich doppelt so groß als bei Kalkspat und nimmt nach dem violetten Ende des Spektrums noch erheblich zu. Die unten in Figur 6 abgebildete Interferenzfigur ist die der letzteren Verbindung. Die Brechungskoeffizienten für die amorphe Schmelze, sowie für den ordentlichen Strahl der beiden kristallisch-flüssigen Modifi-

kationen wurden direkt bestimmt, während der für den außerordentlichen Strahl aus Messungen an den Ringen im konv. pol. Licht berechnet wurde. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlänge des Lichtes ausgeführt. Die Ergebnisse für die eine der beiden untersuchten Substanzen zeigt die folgende Tabelle (nach Schenck):

Aethoxybenzalamino-α-aethylzimtsäureaethylester.

Art des Strahls	Temp.	Li $\lambda = 6708$	Na $\lambda = 5893$	Hg gr. $\lambda = 5461$	Hg. bl. $\lambda = 4357$	Phase
o	27°	1,5211	1,5286	1,5337	1,5687	Kristallin-fl. Phase II.
	28°	1,5220	1,5288	1,5353	1,5704	
	29°	1,5234	1,5305	1,5369	1,5731	
	30°	1,5249	1,5332	1,5400	1,5794	
e	28°	1,8851	1,9075	1,9357	2,2074	
Doppelbrech. e—o	28°	0,363	0,378	0,400	0,636	
	30°	1,5371	1,5408	1,5504	1,5956	Kristallin-fl. Phase I.
	35°	1,5394	1,5454	1,5544	1,6025	
	40°	1,5423	1,5487	1,5584	1,6111	
	45°	1,5453	1,5523	1,5625	1,6166	
	50°	1,5496	1,5566	1,5681		
	53°	—	1,5620	—	—	
	56°	—	1,5679	—	—	
	60°	1,6134	1,6308	1,6440	1,6955	Isotrope Schmelze
	70°	1,6088	1,6264	1,6392	1,6911	
	80°	1,6041	1,6208	1,6342	1,6852	
	90°	1,5992	1,6166	1,6291	1,6796	
	100°	1,5943	1,6118	1,6239	1,6742	
	110°	1,5895	1,6071	1,6191	1,6695	
	120°	1,5847	1,6043	—	1,6647	
	130°	1,5800	-	—	-	

Die Substanzen befolgen in der zweiten kristallinisch-flüssigen Phase quantitativ dieselben Gesetze, wie die einachsigen festen Kristalle. Hierin sehen Dorn und Lohmann einen weiteren starken Grund gegen die Emulsionstheorie der kristallinischen Flüssigkeiten. Mit dem Uebergang der einen Modifikation in eine andere sind starke Sprünge und plötzliche Aenderungen in den optischen Konstanten verbunden.

5. Form und optisches Verhalten der flüssigen Kristalle. Die trüben Schmelzen, welche Aggregate der flüssigen Kristalle sind und deswegen zweckmäßig kristallinische Flüssigkeiten genannt werden, erweisen sich bei Untersuchung im polarisierten Licht als lebhaft doppelbrechend in einer mit ihrer Bewegung fortwährend wechselnden Weise. Wenn es sich nur darum handelt, nachzuweisen, daß die Körper flüssig und zugleich doppelbrechend sind, bedarf es keiner weiteren Mittel, als die Substanz auf einem Objektträger mit einem flachen Uhrglas als Deckglas unter einem Lehmannschen Kristallisationsmikroskop zu schmelzen und das Deckglas schaukelnd zu bewegen, während die Temperatur unter der Klärungstemperatur gehalten wird. Um aber die Form zu untersuchen, welche die flüssigen Kristalle frei schwebend annehmen, muß die Substanz in kleine Teilchen getrennt werden, was durch Zusatz einer sehr geringen Menge eines Lösungsmittels (Bromnaphtalin, Kolophonium, Oel usw.) erreichbar ist. Für seine neuesten Untersuchungen verwendet Lehmann ein mit großer Apparatur versehenes Mikroskop für thermische Analyse in Verbindung mit einem Kapillarrotator.

Während die kristallinischen Flüssigkeiten durch die Brechung, Reflexion und Beugung des Lichtes an der Grenze der einzelnen Kristallindividuen trüb erscheinen, sind die isolierten flüssigen Kristalle klar durchsichtig. Die Bezeichnung „doppelbrechende Flüssigkeiten" weist Lehmann zurück, weil die flüssigen Kristalle sich von Flüssigkeiten, die durch heftige mechanische Störungen doppelbrechend geworden sind,

sehr wesentlich dadurch unterscheiden, daß ihre bei der Fortwachsung neu angelagerten Schichten die gleiche Anisotropie zeigen

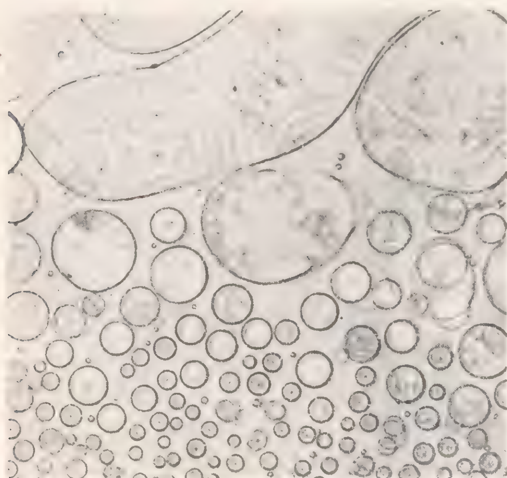


Fig. 2. Kristalltropfen von Paraazoxyphenetol in natürlichem Licht. Nach O. Lehmann.

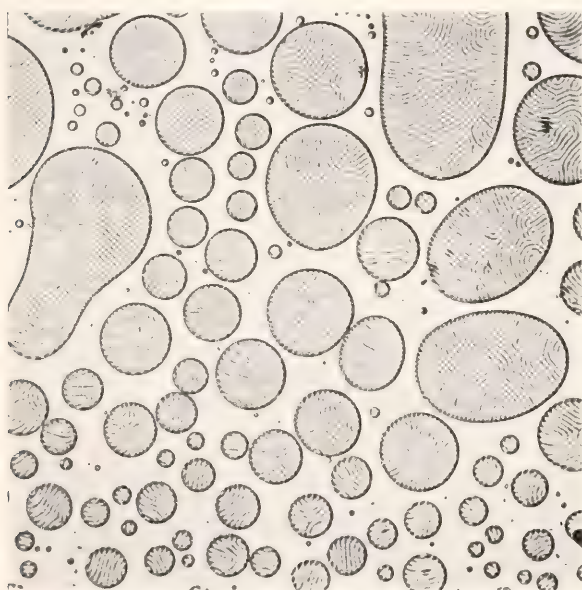


Fig. 3. Zusammengesetzte Kristalltropfen in natürlichem Licht. Dibenzalbenzidin gemischt mit Aethoxybenzalazin. Nach O. Lehmann.

und daß die Struktur bei den mannigfaltigsten und eingreifendsten Störungen erhalten bleibt; hieraus schließt Lehmann, daß die flüssigen Kristalle „molekulare Richtkraft" besitzen, welche den Flüssigkeiten abgeht.

Nach der Formenausbildung der flüssigen Kristalle kann man solche unterscheiden, die frei schwebend nur Kugelform annehmen und andere, die polyedrische Formen bilden. Die ersteren werden wohl auch im engeren Sinn flüssige Kristalle, die anderen fließende Kristalle genannt. Bei den ersteren wird die Form nur durch die Oberflächenspannung gebildet, bei den anderen tritt dazu die Gestaltungskraft der Substanz. Die Untersuchungen verdanken wir besonders O. Lehmann, der durch seine großen Erfahrungen im Gebiete der mikroskopischen Kristallanalyse wie kein anderer die besonderen Schwierigkeiten, die sich hier bieten, zu überwinden vermochte; Photographien für die Abbildungen hat er und Vorländer in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Flüssige Kristalle in Kugelform sind besonders gut aus p-Azoxyphenetol oder einer Mischung dieser Substanz mit Azoxyanisol zu erzielen. Azoxyphenetol, das im kristallinisch-flüssigen Zustand leichter beweglich ist als Wasser, nimmt frei schwebend Kugelgestalt an; die Kugeln (Fig. 2) besitzen eine regelmäßige innere Struktur, die im gewöhnlichen Licht bei genügender Vergrößerung dadurch hervortritt, daß eine Kugel je nach ihrer Lage entweder einen dunklen, von einem grauen Hof umgebenen Kern im Zentrum (Kristalltropfen in der ersten Hauptlage) oder eine bikonvexe Linse (Kristalltropfen in der zweiten Hauptlage) zu enthalten scheint, Gebilde, die nicht existieren, sondern nur durch die Lichtbrechung infolge der inneren Struktur erscheinen und deren Zustandekommen Lehmann durch eine symmetrische Anordnung der Molekule in konzentrischen Kreisen um eine durch den Kern gelegte Achse, die Symmetrieachse, erklärt. Sobald zwei Kristalltropfen sich berühren, fließen sie in einen zusammen, zeigen für kurze Zeit zwei Kerne, bald nur noch einen. Dies führt Lehmann darauf zurück, daß sich die Moleküle der zusammengeflossenen Tropfen parallel richten und nennt den Vorgang „spontane Homöotropie". Beim Zusammenfließen mehrerer Kristalltropfen werden die Erscheinungen entsprechend komplizierter. Solches Zusammenfließen zweier Kristalltropfen zu einem einheitlichen Individuum vergleicht O. Lehmann mit der Kopulation niederer Lebewesen. Wenn die sich mischenden Stoffe erheblich verschieden sind, so treten eigentümliche Strukturstörungen auf (Fig. 3), z. B. Tropfen aus

zusammengeschichteten Lamellen, die so fein sein können, daß stärkste Vergrößerung dazu gehört, sie wahrzunehmen; ihre Struktur könnte man mit der Mikroperthitstruktur der Alkalifeldspate vergleichen. Ueber einem Nicol erweisen sich die Kugeln als dichroitisch, indem sie in zwei gegenüberliegende gelbe und farblose Felder zerfallen; beim drehen des Präparats werden die vorher farblosen gelb, die gelben farblos (Fig. 4). Wird

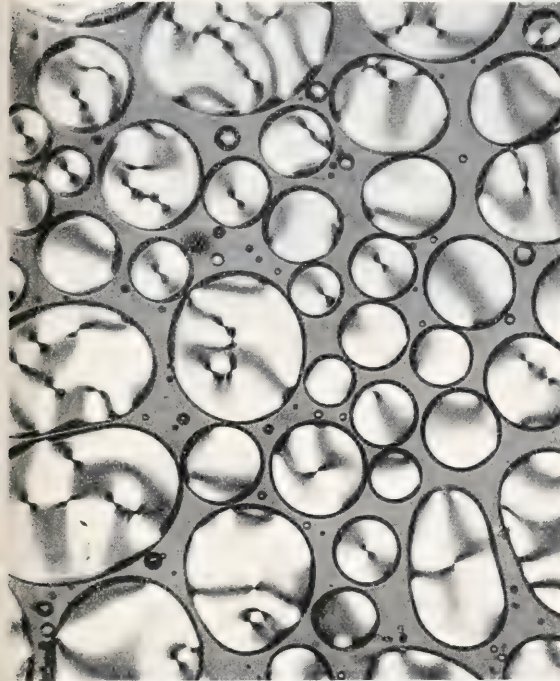


Fig 4. Kristalltropfen in polarisiertem Licht (über einem Nicol); wegen des Dichroismus sind die Tropfen in weiße und gelbe (hier helle und dunklere) Felder geteilt. Paraazoxyanisol mit etwas Paraazoxyphenetol. Nach O. Lehmann.

das Nicolsche Prisma über dem Präparat angebracht, so erscheinen die vorher gelben Felder farblos und die farblosen gelb. Flüssige Kristalle, die durch Aufnahme fremder Stoffe gefärbt sind, werden ebenfalls dichroitisch. Bei gekreuzten Nicols (Fig. 5) geben Tropfen in der ersten Hauptlage bei sehr geringer Dicke ein schwarzes Kreuz, dessen Arme den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel gehen; in dickeren Tropfen treten durch Ueberlagerung Komplikationen ein. Tropfen in der zweiten Hauptlage verhalten sich zwischen gekreuzten Nicols in der Mitte einheitlich und so, als ob die Moleküle nicht, wie bei den ersteren, konzentrisch um die Mitte, sondern in parallelen Linien angeordnet seien. Beim Rollen der Tropfen ändert sich ihr Verhalten in entsprechender Weise. Je nach ihrer Dicke geben sie außer den schwarzen Streifen lebhafte Interferenz-

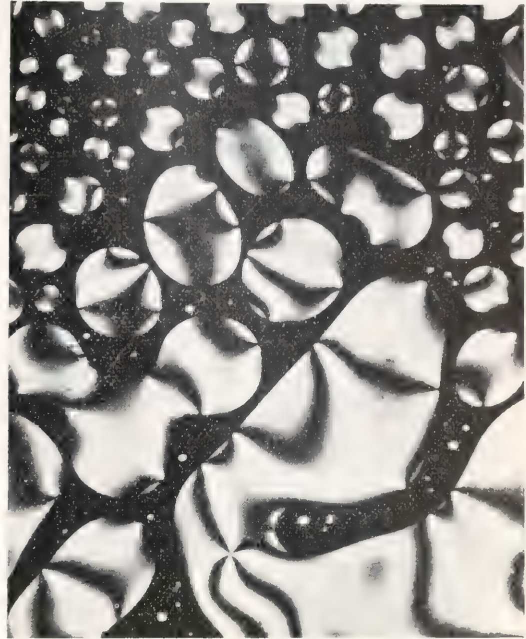


Fig. 5. Kristalltropfen von Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nicols. Nach O. Lehmann.

farben. Manche Forscher, wie Friedel und Grandjean vertreten auf Grund eigner Forschungen die Ansicht, daß die Doppelbrechung der flüssigen Kristalle keine Eigenschaft dieser sei, sondern an die Grenzschichten gebunden sei, welche dem Glas adhärieren. Sie ziehen daher die Bezeichnung „anisotrope Flüssigkeit" vor, welche sich dadurch empfiehlt, daß sie keine hypothetische Annahme über Kristallstruktur enthält. Der Auslegung ihrer Beobachtungen hält Lehmann entgegen, daß sie mit zu dicken Schichten und nicht reiner Substanz gearbeitet haben; man müsse die Versuche so einrichten, daß frei schwebende Tropfen zur Beobachtung gelangen, nur solche werden kugelförmig und zeigen die von Lehmann beschriebenen Erscheinungen.

Wie zwei Tropfen zu einem zusammenfließen können, so formt sich ein geteilter Tropfen in kurzer Zeit zu zwei Kugeln, welche sich verhalten wie der ursprüngliche Tropfen. Im magnetischen Feld drehen sich die Tropfen bis zur Uebereinstimmung der Symmetrieachse mit den magnetischen Kraftlinien, außerdem erleiden sie eine Aenderung der Struktur derart, daß auch die Aus-

löschungsrichtungen, d. h. die Achsen der einzelnen Moleküle nach Lehmann sich den Kraftlinien nähern; nach Beseitigung des Feldes kehrt die frühere Struktur zurück. Jede künstlich hervorgerufene Störung der Struktur, z. B. durch Erzeugung wirbelnder Ströme im Innern, verschwindet infolge der spontanen Homöotropie sofort wieder.

Durch die adsorbierende Wirkung des Glases ordnen sich die Teilchen in den kristallinischen Flüssigkeiten so, daß im parallelen polarisierten Licht die Schichten wie einfach brechend „pseudoisotrop“ erscheinen, im konvergenten Licht aber ein Interferenzbild wie einachsige Kristalle geben. Diese durch einen äußeren Zwang herbeigeführte Parallelrichtung der Teilchen nennt Lehmann „erzwungene Homöotropie“. Vermindert man die molekulare Richtkraft der Kristalltropfen von p-Azoxyphenetol durch Beimischung von Parazoxyzimtsäureäthylester, so wirkt auch bei Anwesenheit eines Lösungsmittels die adsorbierende Kraft des Glases so intensiv, daß die Kristalle sofort nach ihrer Entstehung pseudoisotrop scheinen, indem sich die optische Achse senkrecht zur Glasfläche stellt, namentlich bei sehr dünner Schicht. Lehmann nennt dies „spontane Pseudoisotropie“. Die „öligen Streifen“, die dann öfters noch zu beobachten sind, sind solche Partien, in denen diese regelmäßige Stellung der Achsen, die vielleicht auf Parallelrichtung blättchenförmiger Moleküle beruht, nicht eingetreten ist, wo diese Blättchen vielmehr hochkant stehen, statt mit der Fläche dem Glase anzuliegen. Die Ursache ihrer Entstehung ist Verunreinigung der kristallinischen Flüssigkeit.

Fügt man der kristallinischen Flüssigkeit mechanische Verunreinigung zu, z. B. Tusche, so schieben die flüssigen Kristalle diese zur Seite, was Lehmann als ihre Selbstreinigung bezeichnet. Auf der Oberfläche einer in der Mutterlauge befindlichen Luftblase breiten sich die flüssigen Kristalle zu einer pseudoisotropen Schicht aus, es entstehen hohle Sphärokristalle.

Mit Untersuchung der im konvergenten polarisierten Licht auftretenden Interferenzerscheinungen hat sich besonders Vorländer beschäftigt. Hiernach geben die „pseudoisotropen“ kristallinischen Flüssigkeiten, nachdem sie durch Aufrichtung der Kristalle zwischen Objektträger und Deckglas klar und durchsichtig geworden sind, ein scharfes, auch bei Drehung unveränderte Interferenzbild einachsiger Kristalle, welches von dem einer festen einachsigen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Kristallplatte nicht zu unterscheiden ist (Fig. 6); die Doppelbrechung der α-methylierten und α-äthylierten Zimtsäureäthylester ist mehr als zweimal so stark als die des Kalkspaths. Der optische Charakter ist negativ bei allen den flüssigen Kristallen,

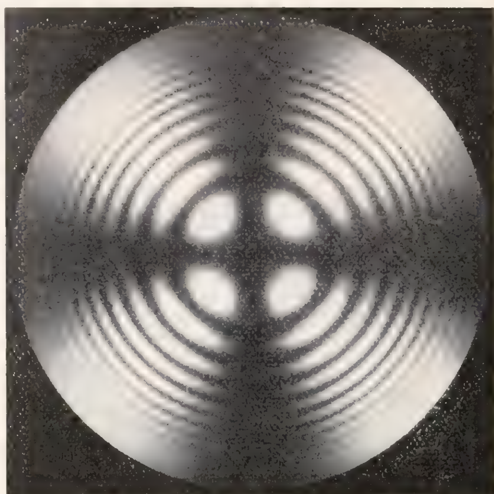


Fig. 6. Interferenzbild einer kristallinischen Flüssigkeit, Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureaethylester im konvergenten polarisierten Licht. Nach Vorländer.

welche pleochroitisch sind und Schillerfarben (siehe weiter unten) zeigen, auch dann, wenn sie zwei pleochroitische kristallinisch-flüssige Phasen bilden, positiv bei allen anderen. Wenn eine nicht pleochroitische Substanz mehrere kristallinisch-flüssige Phasen bildet, so können diese den



Fig. 7. Interferenzbild einer zirkularpolarisierenden kristallinischen Flüssigkeit. Optisch aktiver Amylester der Anisalaminozimtsäure. Nach Vorländer.

gleichen oder auch entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung haben.

Bei manchen kristallinisch-flüssigen Kristallen treten Erscheinungen auf wie die der zirkularpolarisierenden festen Kristalle (Fig. 7); die Stärke der Drehung wird nach Vorländer konstitutiv beeinflußt von Doppelbindung, aromatischen Resten u. a., und ist ungemein groß; so soll Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester ein spez. Drehungsvermögen (1 mm Dicke) von 12000° bis 13000° im Natriumlicht haben. Solche kristallinisch-flüssige Substanzen, welche gleichzeitig stark pleochroitisch und zirkularpolarisierend sind, geben im konv. pol. L. nach Untersuchungen von Vorländer und Huth Interferenzfiguren, bei denen die Farben nur in je zwei diagonal gelegenen Quadranten die gleichen, in den anderen Quadranten abweichende sind. Die Mittellinie dieser Färbungen fällt bei gekreuzten Nicols nicht zusammen mit einer der Schwingungsrichtungen, sondern bildet mit diesen einen Winkel von etwa 45°; hierdurch unterscheiden sich die Erscheinungen von denen absorbierender fester Kristalle, sie sind ohne Analogon bei diesen.

Ueber die Deutung der Erscheinungen gehen trotz aller Klarheit der Interferenzbilder die Ansichten auffallend auseinander. O. Lehmann gibt im allgemeinen nicht zu, daß eine pseudoisotrope kristallinische Flüssigkeit als ein einheitlicher optisch einachsiger Kristall aufzufassen sei und meint, daß nach der Theorie von Mallard auch eine optisch zweiachsige Masse optisch einachsig erscheinen könne. Flüssige Kristalle, wie Azoxyphenetol, die als kristallinische Flüssigkeiten pseudoisotrop und optisch einachsig sind, hatte Lehmann nach ihren sonstigen optischen Eigenschaften als monoklin bestimmt, „nichts destoweniger bildet das Paraazoxyphenetol optisch einachsige pseudoisotrope Massen, weil parallel zur Glasfläche keine Richtung vor der anderen bevorzugt ist“. Nur in seltenen Fällen entspricht nach Lehmanns Auffassung in den flüssigen Kristallen die Anordnung der Moleküle der Raumgitterstruktur der regelmäßigen festen Kristalle. Meist ist nur die Achse, um welche sich die Moleküle besonders leicht drehen, bei allen Molekülen parallel, während die dazu senkrechten Nebenachsen alle möglichen, sich beständig ändernden Richtungen einnehmen. Diese halb- oder pseudoisotrope Struktur würde die Mitte halten zwischen derjenigen homogener fester Kristalle und der homogener nicht kristallinischer Flüssigkeiten. Auch die Zirkularpolarisation hält Lehmann nicht für eine natürliche und der Substanz eigentümliche Eigenschaft, sondern nimmt an, daß sie durch Uebereinanderschichtung der doppelbrechenden Moleküle erzeugt werde; sie kann in flüssig-kristallinischem p-Azoxyphenetol und ähnlichen Stoffen durch Mischung mit wenig Kolophonium hervorgerufen werden. Durch Aufnahme von Kolophonium wird zugleich die Struktur der flüssigen Kristalle gestört; bei einer Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite geraten die Kugeln in lebhafte Rotation um so schneller, je größer die Temperaturdifferenz ist und je nach der Beschaffenheit der Substanz und dem Lösungsmittel im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt.

Gewisse kristallinische Flüssigkeiten, wie Cholesterinverbindungen, zeichnen sich dadurch aus, daß sie in der Nähe ihrer Umwandlungstemperatur bei Betrachtung mit freiem Auge auf dunklem Hintergrund, sowie bei mikroskopischer Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols außerordentlich prächtige, leuchtende Farbenerscheinungen zeigen, welche an die Schillerfarben des Opals oder des Laboradorfeldspats erinnern, diese aber an Lebhaftigkeit noch übertreffen. Nach Lehmanns Untersuchungen kommt der Farbenschiller nur bei solchen Körpern vor, die mehrere kristallinisch-flüssige Phasen zu bilden vermögen und tritt besonders lebhaft dann auf, wenn man die Masse durch Andrücken des Deckglases pseudoisotrop macht. Lehmann nimmt an, daß die Farbenerscheinung dadurch bedingt ist, daß sich mit sinkender Temperatur in immer reichlicherem Maße Moleküle der Modifikation II in der kristallinisch-flüssigen Modifikation I in Lösung befinden. Mit dem Farbenschiller ist immer eine außerordentliche starke Drehung der Polarisationsebene verbunden (siehe oben). Gleich intensiver Farbenschiller kann durch Mischung zweier kristallinischer Flüssigkeiten erzeugt werden, so z. B. aus Cholesterylkaprinat + Cholesterylchlorid oder Cholerylkaprinat + Parazoxyphenetol; die Erscheinung wäre in analoger Weise zu erklären.

Flüssige Kristalle mit polyedrischer Form; fließende Kristalle. Manche flüssigen Kristalle nehmen freischwebend mehr oder weniger vollkommene Polyederform an, die Gestaltungskraft ist bei ihnen stärker als die Oberflächenspannung, sie werden aus diesem Grunde als fließende Kristalle von den flüssigen unterschieden. Zu diesen gehört vor allen Ammoniumoleat, Paraazoxybenzoesäureäthylester und Paraazoxybromzimtsäureäthylester. Ammoniumoleat wird mit Alkohol unter Erwärmen verrührt, die Lösung auf einem Objektträger mit ebenem Deckglas untersucht. Zur besseren Erkennung der sich ausscheidenden Kristalle wird empfohlen, als Lichtquelle das direkte Licht einer intensiven Bogenlampe zu benutzen.

Im natürlichen Licht heben sie sich nur sehr wenig ab, weil ihre Lichtbrechung sehr annähernd gleich der der Lösung ist, besser sind sie im polarisierten Licht zu erkennen, obwohl sie auch da wegen ihrer geringen Dicke und schwachen Doppelbrechung nur Interferenzfarben I. Ordnung geben. Die Form (Fig. 8) ist die einer spitzen quadratischen Pyramide, die Auslöschung der Kristalle erfolgt parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung. Durch Beimischung von Magdalarot (mit etwas Olivenöl zur Verminderung der Löslichkeit) erhält man dichroitische Kristalle. Das merkwürdige ist nun, daß sobald zwei in ihrer Lösung schwimmende Kristalle in Berührung kommen, sie zusammenfließen und sich in kurzer Zeit zu einem einzigen von einheitlicher Struktur vereinigen, woraus hervorgeht, daß den Kristallen eine Elastizitätsgrenze fehlt, ihre Moleküle aber doch eine orientierende Richtkraft aufeinander ausüben. Bei geringem Gehalt der Lösung an Alkohol verschwinden die Kriställchen scheinbar, in Wahrheit werden sie spontan pseudoisotrop, indem sich die optische Achse senkrecht zur Glasfläche stellt. Dasselbe tritt ein, wenn eine größere Menge von Ammoniumoleat zwischen Objektträger und Deckgläschen gepreßt wird (erzwungene Pseudoisotropie). Wenn man größere Individuen in mehrere teilt, so streckt sich alsbald jedes Bruchstück vermöge der Gestaltungskraft der Substanz ganz von selbst wieder zu einem spitzen Oktäder. Lecithin in Alkohol gelöst gibt flüssige Kristalle, die sich denen des Ammoniumoleats ganz analog verhalten. Die Bildung polyedrischer Formen, die Doppelbrechung der Kristalle und ihr Dichroismus sind Eigenschaften, die mit der Annahme, es lägen Emulsionen vor, unvereinbar sind. Beim Herumströmen der Mutterlauge um Hindernisse können sich darin freischwimmende flüssige Kristalle infolge ihrer sehr geringen inneren Reibung unter stetiger Aenderung ihrer Auslöschungsrichtungen deformieren, entsprechend den Krümmungen der Stromlinien, und verhalten sich, als ob sie nur mit Doppelbrechung ausgestattete Teile der Flüssigkeit wären. Bei weitgehender Krümmung kann aber ein Knick entstehen, so daß sich zu dessen beiden Seiten die Moleküle in Zwillingsstellung befinden.


Fig. 8. Ammoniumoleat. Flüssig-polyedrische Kristalle. Nach O. Lehmann.

In Gegensatz zu O. Lehmann ist A. Mlodziejowski bei dem Studium von Ammoniumoleat, das aus wasserhaltiger alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur ausgeschieden war, zu der Auffassung gekommen, daß die Symmetrie der fließenden Kristalle des Ammoniumoleats nichts Gemeinsames hat mit der Symmetrie der Kristalle im allgemeinen, daß ihre Doppelbrechung in keinem Zusammenhang mit ihrer Größe steht, daß sich die Erscheinungen viel leichter vom Standpunkte Quinckes als von

dem Lehmanns erklären lassen, daß man die Existenz der fließenden Kristalle des Ammoniumoleats zu verneinen hat. Auch Friedel und Grandjean vermochten an Ammoniumoleat weder eine Form zu erkennen, die sich in die gewöhnlichen Kristallsysteme einreichen ließe, noch auch homogene Auslöschung; sie meinen, daß die fließenden Kristalle den echten noch ferner stehen als die flüssigen Kristalle und möchten sie als einen besonderen Aggregatzustand betrachten. Lehmann hält ihnen entgegen, daß sie ihre Beobachtungen an zu großen Individuen angestellt hätten, die nicht einfach in der Lösung gewachsen waren, sondern sich durch Zusammenfließen vieler kleiner Individuen gebildet hatten. In seinen letzten, in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften erschienenen Schriften weist Lehmann mit Hilfe des verbesserten Mikroskops für thermische Kristallanalyse aufs neue nach, daß Ammoniumoleat zweifellos polyedrische fließende Kristalle bildet und daß diese im pol. Licht homogen auslöschen wie feste Kristalle, daß sie nach ihren Eigenschaften dem quadratischen System zuzuweisen sind.

Weit mehr als Ammoniumoleat eignen sich zur Beobachtung die fließendkristallinische Modifikation von Vorländers Paraazoxybenzoesäureäthylester und Paraazoxybromzimtsäureäthylester. Dieses bildet nach den Beobachtungen des genannten Forschers, wenn sich die Kristalle aus der isotropen Schmelze bei Zusatz von sehr wenig Bromnaphtalin ausscheiden, gerade einachsige Säulen und völlig entwickelte vierseitige Pyramiden mit ziemlich scharfkantiger ebener Basis, und die Kristalle sind doch so flüssig, daß sie mit großer Geschwindigkeit und kräftigem Ruck zusammenfließen, sobald sie sich berühren (Fig. 9). Wird ein frei schwebender Kristall beliebig deformiert, so nimmt er, sich selbst überlassen, wieder Polyederform an. Bei gekreuzten Nicols erfolgt die Auslöschung parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Kristalle. Die Kristalle des Benzoesäureäthylesters verhalten sich ähnlich; ein an einen größeren Kristall heranschwimmender kleiner wird im Momente der Berührung sofort in parallele Stellung gedreht und vollständig aufgenommen, so daß die Nadel hier verdickt wird. Werden der Reihe nach eine Menge kleinerer Kristalle aufgenommen, so erhält die Nadel ebensoviele Anschwellungen, die sich symmetrisch um die Achse ordnen, wodurch Formen entstehen, die an gedrechselte Säulchen, Kegel, Puppen u. dgl. erinnern. Alle diese Gebilde sind bei sinkender ~~Bewegung~~ beständig in lebhaftester Bewegung, sie fließen mehr und mehr zusammen. Schließlich ist das ganze Gesichtsfeld mit eng aneinander gereihten, zu netz- oder mosaikartig gestalteten Mustern vereinigten Kristallen erfüllt, die wegen des Dichroismus der flüssigen Kristalle nach Einschaltung eines Nicols weiß und gelb erscheinen.

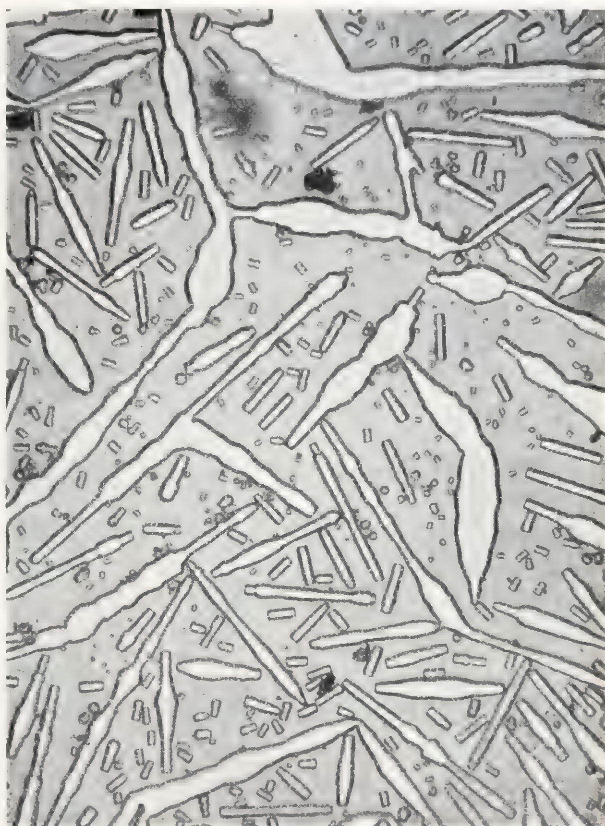


Fig. 9. Flüssig-polyedrische Kristalle mit geraden Kanten. Paraazoxybromzimtsäureaethylester. Nach Vorländer.

Treffen zwei fließende Kristalle unter 90° zusammen, so fließen sie ohne Parallelrichtung ineinander, bilden einen Zwilling; vor ihrer Vereinigung erscheint wegen des Dichroismus der eine weiß, der andere gelb.

Die ungewöhnlichsten Erscheinungen zeigen die fließenden Kristalle des von Vorländer dargestellten Paraazoxyzimtsäureäthylester, die scheinbar lebenden Kristalle Lehmanns, indem sie nach dessen Beobachtungen die Eigenschaft haben, sich zu kopulieren, sich selbst zu teilen, durch Innenaufnahme zu wachsen, sich ähnlich wie Bakterien zu bewegen; die Substanz ist fließend-kristallinisch zwischen den Temperaturen 139,5 bis 298°. Um die beweglichen Kristalle zu erhalten, muß man die Substanz mit einer Spur Lösungsmittel (Monobromnaphthalin) bis nahe zum Schmelzen erhitzen. Bei der Abkühlung erscheinen zunächst polyedrische Kristalle mit gerundeten Kanten und Ecken in der Grundform einer quadratischen hemimorphen Pyramide (Fig. 10). Berühren sich zwei solche Kristalle, so

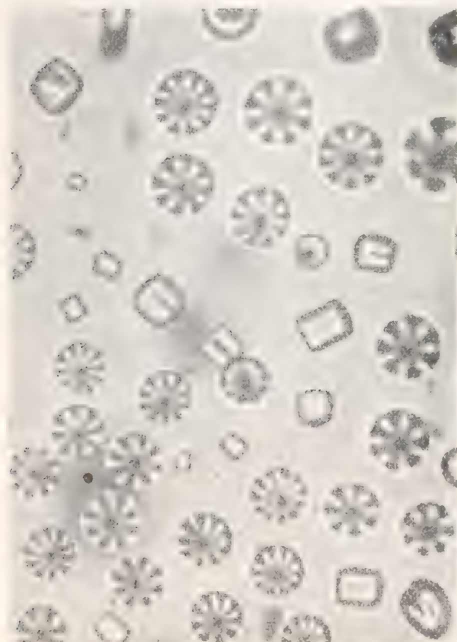


Fig. 10. Flüssige (fließende) Kristalle von Paraazoxyzimtsäureaethylester. Nach O. Lehmann.

fließen sie sofort zu einem von einheitlicher Struktur zusammen, falls sie nahezu gleiche Orientierung haben, andernfalls können sie sich zu Zwillingen nach der Basis vereinigen. Soweit gleichen sie den soeben besprochenen Kristallen; sie sind, wie alle die folgenden Formen, doppelbrechend und dichroitisch mit symmetrischer Auslöschung wie andere quadratische Kristalle. Sinkt die Temperatur weiter, so treten, wohl infolge Aufnahme von Lösungsmittel, immer weichere Kristalle auf, welche schließlich dem Druck der Oberflächenspannung nicht mehr widerstehen können und zu Tropfen sich zusammenziehen, die an einer Stelle schwach abgeplattet sind und im pol. Licht bei gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz geben wie radialfaserige Aggregate; mit einem Nicol zeigen die Kugeln wegen des Dichroismus der Substanz abwechselnd weiße und gelbe Quadranten. Bei Berührung mit einem anderen Tropfen oder einer Pyramide fließen beide zusammen, bei Vereinigungen von vielen kann ein fazettiertes kugeliges Gebilde entstehen (Fig. 10), das seiner Struktur nach eine Vereinigung von vielen Pyramiden ist, deren Spitzen nach der Mitte zu gerichtet sind. Diese Formen haben nur für kurze Zeit Bestand. Die Abplattung des Tropfens geht bei dessen Fortwachsung plötzlich in eine Vorwölbung über, es bildet sich eine Knospe (Fig. 11). Unmittelbar darauf entwickelt sich

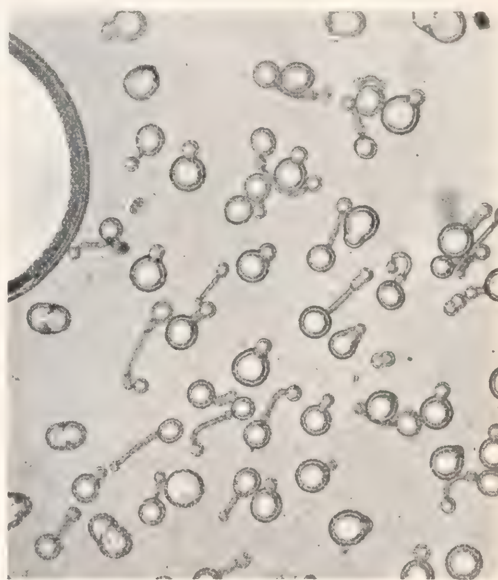


Fig. 11. Knospenbildung bei fließenden, „scheinbar lebenden" Kristallen von Paraazoxyzimtsäureaethylester. Nach O. Lehmann.

die Knospe zu einer langen Schlange (Fig. 12), die sich windet und krümmt wie ein Wurm und heftige schlängelnde Bewegungen ausführt. Sie liegen manchmal in dichten Knäuel nebeneinander und füllen das ganze Gesichtsfeld aus, plötzlich sind sie verschwunden, sie haben sich zu Kugeln kontrahiert; der Vorgang kann sich danach wiederholen, wenn die Temperatur möglichst unverändert auf der gleichen Höhe gehalten wird. Ein anderer Tropfen dehnt sich einfach in die Länge und bildet sich in ein Stäbchen mit halbkugeligen Enden aus, das sich zwischen anderen hindurchbewegt, vor-

wärts und rückwärts kriecht wie Bakterien; zuweilen krümmt sich ein Stäbchen plötzlich zu einem Ring zusammen, der sich alsbald in einen Tropfen verwandelt. Da die Formen in die Länge wachsen, obwohl ihr Stoff von den Seiten aufgenommen wird, so läge eine Art von Wachstum durch Intussuszeption vor. Häufig teilt sich eine der Formen zu zwei in Form und Struktur gleichen, ein Vorgang, den Lehmann mit der Zellteilung vergleicht; oder aus einer Schlange schießt eine dünnere hervor, aus dieser eine noch dünnere usw. Alle die Formen, welche die Abbildungen nebeneinander zeigen, können sich in schneller Folge auseinander entwickeln, es herrscht in der Tat rege Bewegung in dem Tropfen, solange die Temperatur auf der erforderlichen Höhe gehalten wird und Lösungsmittel vorhanden ist; bei fallender Temperatur erstarrt plötzlich die Substanz zu fester kristallinischer Masse. Alle diese Bewegungen und Vorgänge stehen mit dem Wachsen der fließenden Kristalle in engster Beziehung und sind eine Folge von starkem Temperaturgefälle in dem Präparat. Die übertriebene Betonung der scheinbar lebenden Kristalle hat vielfach Verwirrung angerichtet, aber es ist keine Frage, daß das Verhalten dieser Myelinformen ohne Beispiel ist in der Welt der Kristalle und Beachtung verdient.

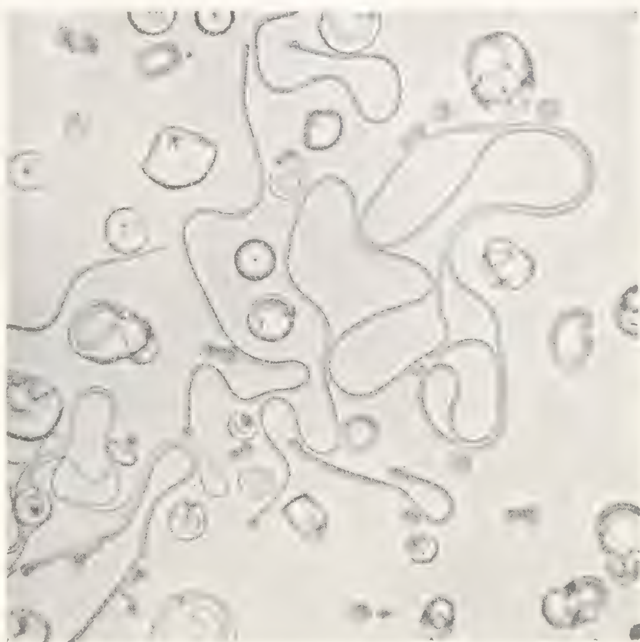


Fig. 12. „Kristallwürmer“ von Paraazoxyzimtsäureäthylester. Nach O. Lehmann.

6. Verschiedene Anschauungen. Seine Untersuchungen über die flüssigen Kristalle haben Lehmann veranlaßt, bestehende theoretische Anschauungen zu verwerfen. So hält er jetzt für erwiesen, was er schon früher ausgeprochen hatte, daß es keinen Polymorphismus und keinen Amorphismus im Sinne der heute geltenden Theorie geben kann, daß nicht die Art der Aggregation der Moleküle die Eigenschaften eines Stoffes bedingt, sondern deren Konstitution, so daß man also genötigt wäre zu erklären: „Kein Stoff kann in mehreren polymorphen Modifikationen auftreten; kein Stoff besitzt eine kristallisierte und eine amorphe Modifikation; kein Stoff besitzt drei Aggregatzustände“. Alle diese sogenannten Modifikationen seien vielmehr stofflich, d. h. durch die Beschaffenheit ihrer Moleküle verschieden. Auch mit dem bisherigen Kristallbegriff und den Theorien der Raumgitterstruktur sind flüssige Kristalle nicht vereinbar. Nicht die regelmäßige Anordnung der Moleküle zu einem regelmäßigen Punktsystem sei das Wesentliche des Kristalls, sondern die Anisotropie des Moleküls selbst, welche indirekt erst den regelmäßigen Aufbau des Körpers zur Folge habe. Lehmann will daher diese Theorien nicht mehr gelten lassen und definiert einen Kristall allgemein: „Ein Kristall ist ein anisotroper, mit molekularer Richtkraft begabter Körper“, der infolge dieser Eigenschaften die Fähigkeit hat zu wachsen. — Vorländer schließt sich dieser Auffassung an. Aus der linearen Gestalt der Moleküle ergebe sich die Parallelrichtung derselben, die Anisotropie der Flüssigkeit. „Die Anisotropie des Moleküls wird bis zu einem gewissen Grade durch die Strukturformeln der kristallinisch-flüssigen Substanzen veranschaulicht.“

R. Schenck schließt sich Lehmann in der Annahme an, daß die Moleküle eine eigene Richtkraft besitzen und daß die lineare Ausbildung der Moleküle sicher ein wesentliches Moment für die Stabilität der flüssigen Kristalle sei, welches die Wirkung der Gestaltungskraft unterstützt; er stimmt Lehmann aber nicht bei in der Anschauung, daß in

polymorphen Modifikationen die Moleküle selbst ungleich beschaffen seien, sondern nimmt an, daß die Unterschiede der polymorphen Formen durch quantitative Unterschiede in den Intensitäten von Eigenschwingungen der Elektronen oder vielleicht auch der Atome innerhalb der Moleküle bedingt sei. — G. Linck nimmt in seinem Grundriß der Kristallographie an, ein flüssiger Kristall habe so geringe Viskosität, daß das Molekularnetz der Oberflächenspannung keinen Widerstand mehr entgegenzusetzen vermag. Dann müssen die Moleküle, dem Gesetz der Oberflächenspannung folgend, eine Kugel bilden; besitzen die Moleküle eine vorherrschende Längenausdehnung, so müssen sie sich mit dieser radial stellen und einen Sphärokristall bilden, dessen optische Eigenschaften denen optisch einachsiger Kristalle sehr ähnlich werden. Die Bewegungen der scheinbar lebenden Kristalle erklärt er ebenfalls aus dem Temperaturgefälle in dem Präparat, wie früher der Verfasser dieses Artikels in Anschluß an ein Referat im Neuen Jahrb. f. Min.

Viktor Goldschmidt zieht es vor, die flüssigen Kristalle nicht als Kristalle, sondern als „orientierte Flüssigkeiten" zu bezeichnen; diese Bezeichnung könnte sich aber doch nicht auf solche flüssige Kristalle beziehen, welche eine eigene polyedrische Form anzunehmen vermögen. Des weiteren definiert Goldschmidt: „Orientierte Flüssigkeit ist ein spindelig gleitendes System von Partickeln", wobei er unter gleitendem System ein solches versteht, bei dem jeder Punkt den mittleren Abstand von der Gesamtheit der Nachbarn nicht ändert, so daß jeder Systempunkt sich auf seinen Nachbarn gleitend fortbewegt. Die Teilchen befänden sich im Zustande einachsiger Bindung, vollziehen nach der Richtung dieser Achse nur Oszillation, rotieren gleichzeitig um diese Achse; die Oszillationsfläche wäre ein Rotationskörper von der Gestalt einer Spindel. Diese kinetisch-theoretischen Anschauungen nähern sich etwas den molekular-theoretischen gut begründeten Anschauungen Vorländers. — G. Wulff glaubte auf Grund seiner Beobachtungen annehmen zu dürfen, daß die doppelbrechenden Tröpfchen mit isotroper Flüssigkeit gefüllte Blasen seien, deren Hülle doppelbrechend ist; die „flüssigen Kristalle" von Parazoxyphenetol seien daher Schaumzellen. Dieser Annahme widersprechen aber doch die physikalischen Eigenschaften der flüssigen Kristalle — Friedel und Grandjean meinen, daß der Zustand der flüssigen Kristalle als ein neuer Zustand der Materie aufzufassen sei, ebenso verschieden von dem kristallisierten Zustand wie von dem Zustand einer gewöhnlichen isotropen Flüssigkeit.

Da in dem Gebiete der flüssigen Kristalle noch manches der Aufklärung bedarf, dürfte es sich empfehlen, die Theorien der Raumgitterstruktur, die in bezug auf die festen Kristalle so gut wie denkbar begründet sind, vorerst beizubehalten.

Literatur. **E. Dorn und W. Lohmann,** *Bestimmung der optischen Konstanten einiger flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. (4),* **29**, *1909.* — **G. Friedel et F. Grandjean,** *Les liquides anisotropes de Lehmann. Compt. rend., t.* **151**. *August 1910.* — **V. Goldschmidt,** *Ueber das Wesen der Kristalle. Ann. d. Naturphil.,* **9**. **P. M. Jaeger,** *Stoffe, die drei flüssige Phasen bilden. Chem. Centralbl., 1907, II.* — **A. C. de Kock,** *Ueber Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen. Zeitschr. f. phys. Ch.,* **48**, *1909.* — **O. Lehmann,** *Ueber fließende Kristalle. Z. phys. Ch.,* **4**, *1889.* — *Ueber tropfbarflüssige Kristalle. Ann. d. Phys. N. F.,* **40**, *1890.* — *Ueber kristallinische Flüssigkeiten. Ann. de Phys., N. F.,* **41**, *1890.* — *Fließend-kristallinische Trichiten, deren Kraftwirkungen und Bewegungserscheinungen. Ann. d. Phys., 4. Folge,* **19**, *1906.* — *Neue Untersuchungen über flüssige Kristalle. Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch., 3 Teile, 1911 bis 1913.* — *Außerdem etwa 60 Abhandlungen über flüssige und scheinbar lebende Kristalle: Flüssige Kristalle. Mit 39 Tafeln. Leipzig 1904.* — *Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Leipzig 1906.* — *Die scheinbar lebenden Kristalle. Eßlingen 1907.* — *Flüssige Kristalle, Myelinformen und Muskelkraft. München 1910.* — *Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen, insbesondere die der flüssigen Kristalle. Braunschweig 1910.* — *Die neue Welt der flüssigen Kristalle. Leipzig 1911.* — **Ch. Mauguin,** *Cristaux liquides en lumière convergente. Compt. rende, t.* **151**, *No. 20, 1910.* — **A. Mlodziejowski,** *Beobachtungen über fließende Kristalle des Ammoniumoleats. Zeitschr. f. Krist.,* **52**, *1913.* — **G. Quincke,** *Flüssige Kristalle, Myelinformen und künstliche Zellen mit flüssig-kristallinischen Wänden. Verhandl. d. Deutschen Physikal. Ges.,* **X**, *Nr. 17, 1908.* — **Reinitzer,** *Monatshefte für Chemie,* **9**, *1888.* — *Zur Geschichte der flüssigen Kristalle. Ann. d. Phys. (4),* **27**, *1908.* — **R. Schenck,** *Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten, 4 Teile. Zeitschr. f. phys. Ch.,* **25**, **27**, **28**, **29**, *1898 bis 1899.* — *Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905.* — *Bericht über die neueren Untersuchungen der kristallinischen Flüssigkeiten (mit ausführlicher Angabe der Literatur). Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik,* **6**, *Heft 4.* — **G. Tammann,** *Ueber die sogenannten flüssigen Kristalle. Ann. d. Phys. (4), Bd.* **4**, *1901,* **8**, *1902,* **19**, *1906.* — **D. Vorländer,** *Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren. Zeitschr. f. phys. Ch.,* **57**, *1906.* — *Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges.,* **40**, *1907.* — *Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand. Ebenda,* **40**, *1907, ferner* **41**, *1908,* **43**, *1910.* — *Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle. Z. f. phys. Ch.,* **51**, *1907.* — *Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart 1908.* —

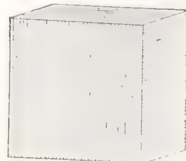
Vorländer und Hauswaldt, *Achsenbilder flüssiger Kristalle. Nova Acta. Abhandlungen d. K. L. C. Deutschen Akad. d. Naturh.*, **90**. *Halle 1909.* — ***Vorländer und Huth***, *Ueber den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem.*, **75**, *1911*, **78**, *1913.* — ***Fr. Wallérant***, *Les corps cristallisés mous ou liquides d'après O. Lehmann et R. Schenck. Bull. soc. fr.*, **28**, *1905*, **29**, *1906*, **30**, *1907. Compt. rend.*, **141**, **143**.

R. Brauns.

Kristallformen.

1. Kristall. Kristallform. Einfache und kombinierte Formen. 2. Konstanz der Kantenwinkel. Verzerrung. Zonenverband. 3. Gesetz der rationalen Achsenschnitte. Grundform und abgeleitete Formen. Symbole. 4. Symmetrie. Symmetrieelemente. Kristallsysteme. Kristallklassen. 5. Formen der einzelnen Klassen: a) Reguläres System. b) Tetragonales System. c) Hexagonales System. d) Rhombisches System. e) Monoklines System. f) Triklines System. 6. Zwillingskristalle. 7. Gesetzmäßige Verwachsung verschiedenartiger Kristalle. 8. Tracht der Kristalle. 9. Komplikation. Normalreihen nnd primäre Reihen. Zonenentwickelung. 10. Projektion der Kristallformen. Goldschmidtsche Symbole. Goniometer.

1. Kristall. Kristallform. Einfache und kombinierte Formen. Die meisten Substanzen bilden, wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen übergehen oder sich aus einer Lösung fest ausscheiden, homogene Körper von gesetzmäßiger Form, Kristalle. Kristalle finden sich deshalb nicht nur fertig gebildet in der Natur, gleichsam als Individuen des Mineralreiches, sondern können auch leicht künstlich im Laboratorium erhalten werden. Sie werden von ebenen Flächen begrenzt, welche sich unter bestimmten, für die betreffende Substanz charakteristischen Winkeln schneiden, die mit Hilfe des Reflexionsgoniometers, welches im Prinzip auf der Zurückwerfung des Lichtes an den spiegelnden Kristallflächen beruht, gemessen werden.[1]) Die Form der Kristalle ist keine bloß äußerliche, sondern steht in innigster Beziehung zu deren Substanz, wie auch zu ihrem gesamten physikalischen Verhalten. Die Kristalle sind im Gegensatz zu den amorphen, isotropen Körpern, z. B. Glas, anisotrop, d. h. ihr physikalisches Verhalten wechselt im allgemeinen mit der Richtung, in welcher dasselbe geprüft wird, ja ihre Substanz verhält sich auch gegen chemische Angriffe, nach verschiedenen Richtungen geprüft, dem Grade nach verschieden. Das Studium der Form eines Kristalles darf deshalb nicht ein bloß geometrisches sein, sondern muß sich auch auf das gesamte Verhalten ihres Trägers erstrecken, ja es werden nicht selten erst hierdurch die eigenartigen Verhältnisse der äußeren Form dem richtigen Verständnisse erschlossen. Im idealen, wenngleich in Wirklichkeit selten erreichten Falle sind die Kristallflächen tadellos ebene Flächen, was bei kleinen Kristallen häufiger vorkommt als bei größeren, die bei ihrem längeren und auf größeren Raum sich erstreckenden Wachstum leichter Störungen in ihrer Ausbildung ausgesetzt waren. Oft zeigen aber auch gewisse Kristallflächen eigentümliche Streifungen oder Zeichnungen, welche keine Wachstumsstörungen, sondern gesetzmäßige Erscheinungen sind und in naher Beziehung zur ganzen Formentwickelung des betreffenden Körpers stehen. So bemerkt man z. B. auf den Würfelflächen des Pyrits (Fig. 1) häufig eine dichte Streifung parallel einer Würfelkante, wobei die Streifen auf je zwei benachbarten Flächen zueinander senkrecht stehen, eine Gesetzmäßigkeit, deren Bedeutung weiterhin erklärt werden soll.


Fig. 1.

Von besonderer Bedeutung für die richtige Auffassung der Formen der Kristalle sind die Eigenschaften der mechanischen und chemischen Kohäsion derselben. Die erstere tritt hauptsächlich hervor in der relativen Härte und der Spaltbarkeit der Kristalle, wobei letztere, auf verschiedenen Flächen oder auf derselben Fläche nach ungleichen Richtungen geprüft, oft verschiedene Härtegrade erkennen lassen, andererseits parallel zu gewissen Flächen mehr oder weniger leicht spaltbar sind. Die chemische Kohäsion zeigt sich darin, daß sich die Flächen eines Kristalls, wenn sie mit einer lösenden oder den Kristall chemisch angreifenden Flüssigkeit in geeigneter Weise (meist während nur kurzer Zeit) behandelt werden, mit bestimmt gestalteten und auf jeder Fläche parallel liegenden kleinen Vertiefungen bedecken, welche man Aetzfiguren (Aetzgrübchen) nennt. Dieselben sind jedesmal ihrer Gestalt und Lage nach für die betreffende Fläche (und das angewandte Aetzmittel) charakteristisch, ihre Form steht auch zur ganzen Kristallform in gesetzmäßiger Beziehung. Folgende Beispiele mögen das Gesagte erläutern bezw. eine Anwendung zeigen.

Die verschiedenen Kristalle des Kalkspats weisen eine so große Mannigfaltigkeit der Formen auf, daß man wohl daran zweifeln könnte, ob in ihrer Gesamtheit ein für dieses

[1]) Näheres hierüber s. am Schlusse dieses Artikels.

Mineral charakteristisches Merkmal enthalten sei. Indes läßt sich aus jedem derartigen Kristall durch Spaltung eine für alle gemeinsame Form (Spaltungsform) darstellen, nämlich ein Rhomboeder mit stumpfen Winkeln von 105° 5′ (Fig. 2). Die unter sich gleichartigen Flächen dieser Form treten auch wohl selbst als Kristallflächen am Kalkspat auf. Sie bilden für sich eine einfache Kristallform im Gegensatz zu anderen flächenreicheren Gestalten des Kalkspats, welche von verschiedenartigen Flächen begrenzt werden, also Kombinationen von mehreren Formen

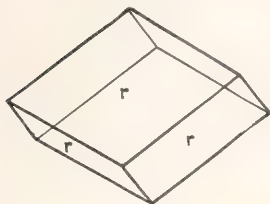


Fig. 2.

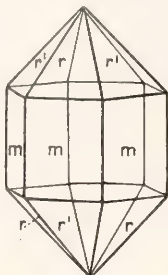


Fig. 3.

darstellen. Alle einfachen Formen aber, welche am Kalkspat (wie bemerkt, oft zu mehreren kombiniert) erscheinen, stehen zu jenem Rhomboeder, der sogenannten Grundform, in bestimmter Beziehung, so daß sie sich daraus mathematisch ableiten lassen. Beim Quarz beobachtet man in der Regel Kristalle in Form sechsseitiger Prismen mit beiderseits aufgesetzten sechsseitigen Pyramiden (Fig. 3). Beim Aetzen solcher Kristalle mit wässeriger Flußsäure bedecken sich die Flächen mit Aetzfiguren, welche dreierlei Art sind, dabei gleichartig auf den 6 Prismenflächen, nur abwechselnd gleichartig auf den Pyramidenflächen. Hierdurch zerfällt die ganze Kristallform in 3 einfache Formen mit jedesmal 6 gleichartigen Flächen, nämlich das sechsseitige Prisma (m) und 2, je 6 Pyramidenflächen umfassende Rhomboeder (r und r′), welch letztere zwar ihrer Gestalt nach gleich, ihrer Stellung und der Beschaffenheit ihrer Flächen nach hingegen verschieden sind: die angegebene Form der Quarzkristalle ist also eine dreizählige Kombination. Die Zerlegung der oft sehr flächenreichen Gestalten der Kristalle in die einzelnen einfachen Formen wird auch häufig durch die ungleiche Beschaffenheit (Streifung, Zeichnung, Glanz) der verschiedenen Flächen unterstützt.

2. **Konstanz der Kantenwinkel. Verzerrung. Zonenverband.** Die Flächen einer einfachen oder kombinierten Kristallform schneiden sich, wie bemerkt, unter gewissen, für den betreffenden Körpercharakteristischen Winkeln, wodurch ihre gegenseitige Lage bestimmt ist. Unter dieser Lage versteht man demnach nur die Richtung der betreffenden Fläche, nicht auch ihren Ort. Da die Kristalle homogen sind, also nach allen parallelen Richtungen, mögen sie Linien oder Ebenen entsprechen, sich gleich verhalten, so ist es an und für sich gleichgültig, ob die Zentraldistanz der einzelnen Flächen in bezug auf einen Mittelpunkt des Kristalls größer oder kleiner bezw. gleich oder ungleich ist, da die Beschaffenheit der Flächen hierdurch nicht geändert wird. Es kann sich dabei nur die Art ihrer Umgrenzung, d. i. ihre Gestalt und Größe ändern; je weiter eine Fläche bei paralleler Verschiebung im Vergleich zu den benachbarten vom Mittelpunkte abrückt, um so kleiner wird sie sein und umgekehrt. Bei einer einfachen Form ist deshalb zu unterscheiden, ob alle Flächen derselben gleich groß entwickelt und deshalb auch gleichgestaltet sind, oder ob sie nach Größe und Gestalt differieren. Im ersten Falle befindet sich die Form im Gleichgewichte, im zweiten Falle spricht man von einer Verzerrung derselben. Die Tatsache, daß bei der Verzerrung einer Form die für dieselbe charakteristischen Kantenwinkel dieselben bleiben, wird als das Gesetz der Winkelkonstanz bezeichnet (erkannt von Nikolas Steno 1669). Eine Verzerrung wird besonders dann eintreten, wenn beim Wachsen des Kristalles der Zufluß der ihn aufbauenden Substanz von verschiedenen Seiten her ein ungleichmäßiger ist. Die geometrische Kristallographie betrachtet die einzelnen Formen im Gleichgewichte.

Die Lage einer Kristallfläche läßt sich noch in anderer Weise, als durch die von letzterer mit anderen Flächen gebildeten Winkel, ausdrücken. Dies geschieht durch die Ermittlung ihres Zonenverbandes. Unter einer Zone versteht man eine Reihe von Flächen, welche sich in parallelen Kanten treffen oder bei hinreichender Ausdehnung treffen würden, welche man sich demnach alle in der Weise parallel verschoben und zusammengerückt denken kann, daß sie sich in einer Geraden, der Zonenachse (parallel zu jenen Kanten) schneiden. Jede Fläche einer Zone geht also deren Achse parallel. Schon 2 nicht parallele Flächen bestimmen eine Zonenachse resp. eine Zone, da sie sich in einer Kante schneiden. Indem aber eine Fläche zwei bekannten Zonen zugleich angehört, ist ihre relative Lage (parallel zu zwei divergierenden Geraden) vollkommen bestimmt. In der Tat gehört nun jede an einem Kristall auftretende Fläche zwei oder mehreren (ausgebildeten oder möglichen) Zonen desselben an, wie denn überhaupt alle an den Kristallen gleicher Art auftretenden Flächen untereinander in diesem sogenannten

Zonenverbande stehen. Geht man deshalb umgekehrt von 4 Grundflächen aus, welche ein im allgemeinen unregelmäßiges Tetraeder (mit der für einen geschlossenen Körper kleinstmöglichen Flächenzahl) bilden, so erhält man auf folgende Weise alle weiteren, kristallonomisch möglichen Flächen derselben Kristallart. Man legt zunächst parallel zu je 2 der 6 vorhandenen Kanten (resp. Zonenachsen) eine neue Fläche. Dadurch entstehen im ganzen 3 solche Flächen, welche sich wiederum bei hinreichender Ausdehnung in 3 neuen Kanten (entsprechend neuen Zonen) schneiden. Parallel zu einer dieser Kanten und einer schon früher vorhandenen kann man weiterhin je eine neue Fläche legen, welche wiederum neue Kantenrichtungen erzeugen usf. Das Gesetz, nach welchem alle möglichen Flächen eines Kristalles in dieser Verbindung miteinander stehen, nennt man das Zonengesetz (Gesetz des Zonenverbandes). Es kann auch als das Grundgesetz der Kristallographie bezeichnet werden, da es eine Eigenschaft ausdrückt, welche einer jeden echten Kristallform zukommt.

3. Gesetz der rationalen Achsenschnitte. Grundform und abgeleitete Formen. Symbole. Die Beantwortung der Frage, ob die Natur eine unbegrenzte Mannigfaltigkeit der untereinander im Zonenverbande stehenden Flächen oder Formen hervorbringe, ergibt sich aus einem zweiten Gesetze von allgemeiner Gültigkeit, welches zum Teil aus dem Zonengesetze mathematisch herleitbar ist, zum anderen Teil aber den Ausdruck von zahllosen Einzelbeobachtungen darstellt. Es ist das Gesetz der einfachen rationalen Achsenschnitte, ein Gesetz, welches zuerst von Hauy, wenngleich in einer anderen als der hier gewählten Form, ausgesprochen wurde. Man wählt jedesmal für die Kristalle derselben Art als Achsen (a, b, c) die Richtungen dreier,[1]) nicht paralleler Kanten, welche durch einen Punkt, den Achsenmittelpunkt, gelegt werden; durch je 2 Achsen geht demnach eine Achsenebene, entsprechend einer Kristallfläche. Legt man dann sämtliche übrigen Flächen desselben Kristalls oder der Kristalle gleicher Art (nach paralleler Verschiebung) durch einen und denselben Punkt einer dieser 3 Achsen, so bringen sie auf den beiden anderen Achsen Abschnitte hervor, welche (bei jeder einzelnen Achse) vom Mittelpunkt aus gemessen, zueinander in rationalen Verhältnissen stehen, und zwar lassen sich, wie die angestellten Messungen ergaben, diese Verhältnisse bei geeigneter Wahl der Achsen durch einfache ganze oder gebrochene Zahlen, wie 1, 2, 3, $^3/_2$ usw., auch durch ∞ für den Fall der Parallelität zur betreffenden Achse, darstellen. Hierin liegt eine Beschränkung der Mannigfaltigkeit der Flächen bezw. Formen eines Körpers. Wie bemerkt, ist die Rationalität der Achsenschnitte eine notwendige Folge des Zonengesetzes, wie denn auch letzteres aus dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte mathematisch abgeleitet werden kann. Jedes von beiden Gesetzen kann deshalb als das Grundgesetz der Kristallographie bezeichnet werden. Die Wahl der kristallographischen Achsen ist stets so zu treffen, daß sämtliche zu einer Kristallform gehörigen Flächen auch eine gleichartige Lage zu denselben besitzen. Eine der Formen, deren Flächen alle 3 Achsen schneiden, wählt man als Grundform; ihre Flächen bringen auf den Achsen Abschnitte hervor, welche die einfachen Achsenlängen, bezogen auf eine solche Länge als Einheit, vom Achsenmittelpunkte aus gemessen, bestimmen. Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis, im allgemeinen a : b : c = a : 1 : c (wobei b als Vergleichseinheit gewählt wird). Auf dieses Achsenverhältnis wird die Lage aller anderen Flächen der gleichen Kristalle bezogen; ihre Abschnitte auf den Achsen, die sogenannten Parameter, stellen Produkte aus den betreffenden Achsenlängen und (nach dem Gesetze der rationalen Achsenschnitte) rationalen, ganzen oder gebrochenen, einfachen Zahlen (Parameterkoeffizienten) dar. Hieraus ergibt sich für die betreffende Fläche bezw. Form ein kristallographisches Symbol, z. B. 2a : b : 3c, a : $^3/_2$b : 2c u. dgl. Dadurch, daß man die beiden Hälften einer Achse, vom Achsenmittelpunkte aus gerechnet, als positiv oder negativ unterscheidet, kann man ferner die Lage jeder einzelnen Fläche einer Form in einem bestimmten Oktanten im Symbol zum Ausdruck bringen. Die angegebene Art der Symbolisierung wurde von Weiß eingeführt; eine andere, jetzt üblichere, welche nach Miller benannt ist, beruht darauf, daß man nicht die direkten Parameterkoeffizienten, sondern das auf ganze Zahlen gebrachte Verhältnis ihrer reziproken Werte ohne Beifügung der Achsenbezeichnung anführt.

Das Symbol der Grundform a : b : c wird dabei gleich {111}, 2a : b : 3c wird zu {362}, a : $^3/_2$b : 2c zu {643}. Der Parameterkoeffizient ∞ (s. oben) wird zu 0. Die einzelnen Zahlen eines Millerschen Symbols heißen die Indizes der Fläche bzw. Form. Sind sie negativ, so wird dies durch ein darübergesetztes Minuszeichen ausgedrückt[1]).

[1]) Nur in einem Kristallsystem, dem hexagonalen, führt man die verschiedenen Flächen auf 4 statt 3 Achsen zurück (s. weiter unten).

[1]) Ueber die Symbole der einzelnen Flächen einer Form s. auch die Anmerkung zum Oktaeder.

Das Gesetz der rationalen Achsenschnitte wird nicht aufgehoben durch den Umstand, daß — im allgemeinen ausnahmsweise und vereinzelt — auch solche Kristallflächen auftreten, welche bei hochzifferigen Indizes bezw. kompliziertem Symbol sich in ihrer Lage sehr einer Fläche mit einfachem Symbol nähern. Solche Flächen werden als vizinale bezeichnet.

4. Symmetrie. Symmetrieelemente. Kristallsysteme und Kristallklassen. Nach den Symmetrieverhältnissen ihrer Formen teilt man die Kristalle in eine Anzahl von Klassen ein, deren es, wie sich aus dem Zonengesetz oder dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte herleiten läßt, nur 32 geben kann (von zwei so hergeleiteten Klassen sind bisher noch keine Beispiele angetroffen worden). Nach der Art der Achsen, auf welche man die einzelnen Kristallformen bezieht, unterscheidet man dann 6 (nach einigen Autoren 7) Kristallsysteme, auf welche sich die verschiedenen Kristallklassen in ungleicher Zahl verteilen (s. unten).

Die Symmetrie eines Kristalles wird bestimmt durch die Regelmäßigkeit, welche sich in der Zahl und Anordnung der an ihm auftretenden gleichartigen Flächen zu erkennen gibt. Dabei ist jedoch vorausgesetzt, daß auch die flächenreichsten Formen, welche der betreffende Kristall darbieten kann, daran vertreten seien. In diesem Falle kann man die wahre Symmetrie des Kristalles dadurch ermitteln, daß man untersucht, in welcher Weise sich gleichartige Flächen an ihm wiederholen und ist so imstande, jede einzelne Kristallklasse zu unterscheiden. Flächenärmere Formen sind hingegen oft mehreren verschiedenen Klassen gemeinsam, doch zeigen die betreffenden Kristallflächen dann physikalisch verschiedene Symmetrie, was sich z. B. in den abweichend gestalteten und gelagerten Aetzfiguren zu erkennen gibt. So gehört der Würfel sämtlichen 5 Klassen des regulären Systems an, und doch besitzen dabei seine Flächen (und damit die ganze Form) jedesmal physikalisch eine andere Art der Symmetrie. Solche flächenärmere Formen sind als Grenzformen flächenreicherer Gestalten zu betrachten, aus denen sie gleichsam hervorgehen, wenn das Verhältnis gewisser Achsenschnitte zu denjenigen der Grundform den Grenzwert 1 oder ∞ erreicht. Sie reichen also für sich bezw. ohne genauere Untersuchung des physikalischen Verhaltens ihrer Flächen zur Bestimmung des Symmetriegrades der betreffenden Kristallklasse nicht aus. Dies vorausgeschickt, sind nun folgende sogenannte Symmetrieelemente bezw. Arten der Wiederholung gleichartiger Flächen zu unterscheiden: Symmetriezentrum, Symmetrieebenen, Deckachsen und Spiegelachsen.

Als Zentrum der Symmetrie bezeichnet man einen Punkt innerhalb eines regelmäßig ausgebildeten Kristalles bezw. einer im Gleichgewicht befindlichen Kristallform, welcher die Eigenschaft besitzt, daß alle durch ihn gelegten und von den Kristallflächen begrenzten Geraden in ihm halbiert werden. Besitzt ein Kristall ein Zentrum der Symmetrie, so geht jeder seiner Flächen eine zweite gleichartige parallel.

Eine Symmetrieebene teilt einen Kristall in der Weise, daß der eine Teil nach jener Ebene das Spiegelbild des anderen darstellt; dies gilt dann nicht nur hinsichtlich der Anordnung der (sich so wiederholenden) Flächen, sondern auch in betreff des gesamten physikalischen Verhaltens des Kristalles. Eine Deckachse (Symmetrieachse) stellt eine durch den Mittelpunkt des Kristalles gehende Gerade dar, um welche derselbe um einen aliquoten Teil einer ganzen Umdrehung so gedreht werden kann, daß sich die Endlage mit der Anfangslage deckt. Das Kristallpolyeder fällt also nach der Drehung in all seinen Punkten bezw. Flächen mit solchen der Anfangslage zusammen. Aus dem Zonengesetz bezw. dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte läßt sich ableiten, daß die Deckachsen der Kristallformen nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählig sein können mit Drehungen um 180°, 120°, 90° oder 60°. Eine Spiegelachse (auch Achse der zusammengesetzten Symmetrie genannt) endlich kommt einem Kristall zu, wenn derselbe durch die Verbindung einer Drehung um eine Gerade um 90° oder 60° mit einer Spiegelung nach einer zu jener Linie senkrechten Ebene ein Bild liefert, welches sich mit der Anfangslage des Kristalles deckt. Es gibt vier- und sechszählige Spiegelachsen, wobei nach jedesmaliger Drehung um 90° bezw. 60° abwechselnd ein Spiegelbild und dann der Kristall selbst mit der ursprünglichen Lage zur Deckung kommt. Eine vierzählige Spiegelachse ist deshalb gleichzeitig eine zweizählige Deckachse, eine sechszählige Spiegelachse zugleich eine dreizählige Deckachse.

Ebenso wie die verschiedenen Flächen eines Kristalles durch veränderte Zentraldistanz (Verzerrung) ihre Natur nicht ändern, also wesentlich nur durch ihre Lage charakterisiert sind, kann man auch eine Symmetrieebene oder eine Achse parallel mit sich verschoben denken, ohne daß sie ihren Charakter als solche verliert. Alle solche Elemente stellen also in Wirklichkeit keine einzelnen Ebenen oder Linien, sondern Richtungen dar.

Die verschiedenen Symmetrieelemente bedingen nun (als verschiedene Faktoren der

Flächenwiederholung), indem sie für sich oder mannigfaltig kombiniert an dem Bau eines Kristalles gleichsam tätig erscheinen, den Grad der Symmetrie desselben. Alle denkbaren Fälle führen, wie schon bemerkt, zu 32 möglichen Kristallklassen, von welchen allerdings eine gar kein Symmetrieelement aufweist, bei der also nur das Zonengesetz bezw. das Gesetz der rationalen Achsenschnitte gilt und jede einzelne Kristallfläche schon für sich eine selbständige Form darstellt. So wichtige und anschauliche Symmetrieelemente die Symmetrieebenen auch sind, so ist doch zu beachten, daß 14 von 32 Klassen jeder Symmetrieebene entbehren. Noch seltener wird ein Zentrum der Symmetrie angetroffen, 21 Klassen besitzen ein solches nicht. Andererseits findet man bei fast allen eine oder mehrere Deck- bezw. Spiegelachsen. Jedes der sechs Kristallsysteme umfaßt mehrere Kristallklassen, wobei für die Zugehörigkeit zu einem bestimmten System jedesmal wenigstens ein gewisses Maß von Symmetrie erforderlich ist; eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht nur die erwähnte ganz unsymmetrische Klasse. Auf diese Weise ergibt sich folgende Charakteristik der verschiedenen Systeme.

1. Reguläres System: 5 Klassen, sämtlich mit 4 gleichen, dreizähligen Deckachsen (bezw. sechszähligen Spiegelachsen).

2. Tetragonales (quadratisches) System: 7 Klassen, welche eine einzige vierzählige Deck- oder Spiegelachse besitzen.

3. Hexagonales System: 12 Klassen, davon 5 mit einer einzigen sechszähligen Deckachse und 7 mit einer einzigen dreizähligen Deck- bezw. sechszähligen Spiegelachse. (Die letzteren 7 Klassen werden auch wohl zu einem besonderen, dem sogenannten trigonalen System zusammengefaßt, vgl. unten).

4. Rhombisches System: 3 Klassen mit 3 ungleichen, zweizähligen Deckachsen, oder mit einer solchen und 2 durch dieselbe gehenden Symmetrieebenen.

5. Monoklines System: 3 Klassen mit einer zweizähligen Deckachse und dazu senkrechten Symmetrieebene oder mit einem dieser beiden Symmetrieelemente.

6. Triklines System: 2 Klassen, lediglich mit einem Zentrum der Symmetrie oder auch ohne ein solches.

In dieser Reihenfolge nimmt im ganzen der Grad der Symmetrie mehr und mehr ab (eine besondere Stellung nimmt das hexagonale System ein). Durch Abbau der Symmetrieelemente kann man die weniger symmetrischen Kristallklassen aus den höher symmetrischen ableiten, umgekehrt auch durch Häufung jener Elemente von den weniger symmetrischen zu den höher symmetrischen Klassen gelangen. Im späteren speziellen Teile ist der erstere Weg eingeschlagen.

Die Formen der einzelnen Systeme bezieht man auf folgende Achsenkreuze:

1. Reguläres System: 3 gleich lange und gleichwertige, aufeinander senkrechte Achsen a (hier ist also a = b = c).

2. Tetragonales System: 3 aufeinander senkrechte Achsen, von welchen 2 (Nebenachsen a) gleich lang und gleichwertig sind, die 3. (Hauptachse c) aber länger oder kürzer ist.

3. Hexagonales System: 4 Achsen, von denen 3 gleich lange und gleichwertige (Nebenachsen a) in einer Ebene liegen und sich unter 60° schneiden, während die 4., längere oder kürzere (Hauptachse c) auf jenen senkrecht steht. — Im trigonalen System wählt man als kristallographische Achsen die 3 Polkanten einer trigonalen Pyramide resp. die Polkanten eines Rhomboeders; die 3 Achsen sind gleich lang und das Achsenkreuz ist im einzelnen charakterisiert durch den von 2 Achsen gebildeten Winkel α.

4. Rhombisches System: 3 ungleich lange, aufeinander senkrechte Achsen (a, b, c).

5. Monoklines System: 3 ungleich lange Achsen (a, b, c), wovon 2 (a, c) einen schiefen Winkel (β) bilden, während die 3. b auf jenen beiden senkrecht steht.

6. Triklines System: 3 ungleich lange Achsen (a, b, c), welche sich sämtlich schiefwinklig kreuzen.

Wie schon bemerkt, müssen die Achsen stets so gewählt werden, daß alle gleichartigen, d. i. zur nämlichen Form gehörigen Flächen jedesmal gleiche Parameterkoeffizienten erhalten, also zu dem betreffenden Achsenkreuz eine gleichartige Lage besitzen. Umgekehrt gehören aber nicht immer alle in dieser Weise gleichartig gelegenen Flächen einer und derselben Form an, sie können sich auch auf 2, 4 oder gar 8 verschiedene Formen verteilen, indem immer nur die Hälfte, der vierte oder (in einer Klasse des hexagonalen Systems) der achte Teil derselben physikalisch gleichwertig ist. Eine solche Zerlegung in mehrere selbständige, oft nur durch ihre gegenseitige Stellung äußerlich verschiedene Gestalten findet natürlich stets nach bestimmten Symmetriegesetzen statt. Je nachdem alle gleichartig gelegenen Flächen nur eine einzige Form bilden oder sich je zur Hälfte bezw. zum vierten oder achten Teile auf 2, 4 oder 8 Formen verteilen, bezeichnet man die einzelnen Gestalten als holoedrisch, hemiedrisch eventuell hemimorph, tetartoedrisch oder ogdoedrisch. Indes ist zu bemerken, daß häufig auch scheinbar holoedrische Formen entsprechend der geringeren physikalischen Symmetrie ihrer Flächen in Wirklichkeit

einer hemiedrischen, überhaupt teilflächigen Formenreihe angehören. Sie treten dann wohl in Kombination mit flächenreicheren, äußerlich deutlich teilflächigen Gestalten auf, deren Grenzformen sie für bestimmte Werte der Parameterkoeffizienten (1 und ∞) bilden. Im folgenden werden die Formen der verschiedenen, zu Systemen vereinigten Klassen kurz besprochen, wobei wir in jedem System von der das Achsenverhältnis bestimmenden Grundform ausgehen.

5. Formen der einzelnen Klassen. 5a) Reguläres System. 1. Hexakisoktaedrische (regulär-holoedrische) Klasse. Die Grundform, das Oktaeder (Fig. 4),

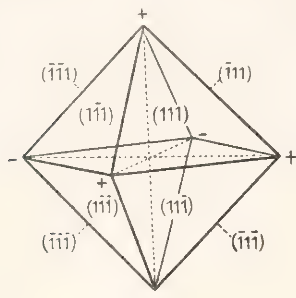


Fig. 4.

wird umschlossen von 8 gleichseitigen Dreiecken. Jede Fläche schneidet alle 3 Achsen in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte, daher das Weißsche Symbol a : a : a, nach Naumann O, nach Miller {111}.[1]) Die Flächen treffen sich in 12 gleichen Kanten von 109° 28′ 16″, die Kanten in 6 gleichen, vierflächigen, zu zweien durch eine Achse verbundenen Ecken. Das Oktaeder der holoedrischen Klasse besitzt ein Zentrum der Symmetrie, 3 durch je 2 Achsen gehende Hauptsymmetrieebenen, sowie 6 gewöhnliche, welche je durch eine Achse gehen und den Winkel der beiden anderen Achsen halbieren; ferner 3 vierzählige Deckachsen, entsprechend den kristallographischen Achsen, 6 zweizählige Deckachsen, welche die Mitten je zweier gegenüberliegender Kanten verbinden, endlich 4 sechszählige Spiegelachsen, senkrecht zu den Flächen. Diese Symmetrieelemente kommen allen Formen der holoedrischen Klasse zu, sind also für letztere charakteristisch. Die Achsenebenen würden, als Flächen am Oktaeder auftretend, dessen Ecken gerade abstumpfen und entsprechen den 6, zu je 2 parallelen, quadratischen Flächen des Würfels (Hexaeders), Figur 5; sein Symbol ist a : ∞ a : ∞ a, ∞ O ∞, {100} — die Flächen schneiden eine Achse und gehen den beiden anderen Achsen parallel. 12 Kanten, 8 Ecken; letztere werden durch die Flächen von O abgestumpft (Fig. 6).

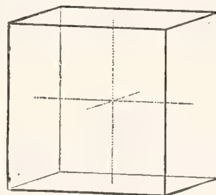


Fig. 5.

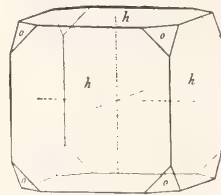


Fig. 6.

Halten sich in einer solchen Kombination beide Formen das Gleichgewicht, so entsteht der sogenannte Mittelkristall, an welchem nur (von ungleichen Flächen gebildete) Kombinationskanten und Kombinationsecken auftreten. Die dritte primäre Form dieser Klasse ist das Dodekaeder (Fig. 7) mit 12 (nur je 2 Achsen in gleichem Abstande vom Mittelpunkt schneidenden) rhombischen Flächen, 24 Kanten von 120°, 6 vier- und 8 dreikantigen Ecken. Symbol: a : a : ∞ a, ∞ O, {110}. Die vierkantigen Ecken werden durch ∞ O ∞, die dreikantigen durch O abgestumpft; umgekehrt stumpfen die Dodekaederflächen sowohl die Kanten von O wie von ∞ O ∞ gerade ab.

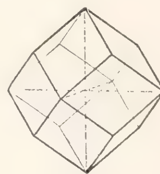


Fig. 7.

Durch Anwendung des Gesetzes der rationalen Achsenschnitte gelangt man zu weiteren Formen, indem man zwei Achsenschnitte im Verhältnis zum dritten variieren läßt. Dabei können jene beiden zunächst unter sich gleich, aber kleiner oder größer als der dritte sein. So erhält man die Triakisoktaeder (Pyramidenoktaeder) a : a : m a, m O, {h h l} h > l,

[1]) {111} stellt, wie auch das Naumannsche Symbol O, die Gesamtheit der 8 Oktaederflächen dar, während die einzelnen Flächen dieser Form je nach ihrer Lage in den verschiedenen Oktanten folgende, in runde Klammern gefaßte Symbole erhalten: (111), $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$ oben, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ unten (s. Fig. 4). Allgemein erhält man im regulären System die Symbole der einzelnen Flächen einer Form durch Umstellung der Indices bzw. Aenderung der Vorzeichen. Im tetragonalen und hexagonalen System behält dabei der letzte (auf die Hauptachse bezügliche) Index stets seine Stelle, während im rhombischen, monoklinen und triklinen System (mit nur ungleichen Achsen) nur eine Aenderung der Vorzeichen in Betracht kommt. In den dreiachsigen Systemen bezieht sich der erste Index stets auf die nach vorn gerichtete, der zweite auf die von rechts nach links verlaufende, der dritte auf die vertikal gestellte Achse.

mit 24 gleichschenklig-dreiseitigen Flächen, 12 längeren und 24 kürzeren Kanten, 6 achtflächigen und 8 dreiflächigen Ecken (häufiges Beispiel a : a : 2a, 2O, {221}, Fig. 8), sowie die Ikositetraeder a : ma : ma, mOm, {hkk} h>k, begrenzt von 24 symmetrischen Vierecken, mit 24 längeren und 24 kürzeren Kanten und dreierlei Ecken (am gewöhnlichsten a : 2a : 2a, 2O2, {211}, Fig. 9). Sind

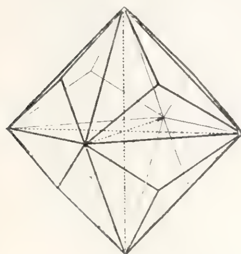


Fig. 8.

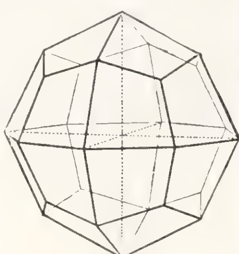


Fig. 9.

alle drei Parameter verschieden und ist einer derselben ∞, so resultieren die Tetrakishexaeder (Pyramidenwürfel) a : na : ∞a, ∞On, {hk0}, umschlossen von 24 gleichschenkligen Dreiecken, mit 12 längeren und 24 kürzeren Kanten, 8 sechsflächigen und 6 vierflächigen Ecken (häufig a : 2a : ∞a, ∞O2, {210}, Fig. 10). Haben schließlich alle drei Parameterkoeffizienten ungleichen, aber endlichen Wert, so resultieren die allgemeinste und flächenreichste Form der

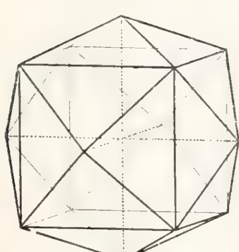


Fig. 10.

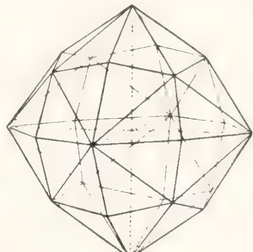


Fig. 11.

Klasse darstellend, die Hexakisoktaeder a : na : ma, mOn, {hkl} — h > k > l — mit 48 ungleichseitig-dreiseitigen Flächen, je 24 Kanten dreierlei Art und ebenfalls dreierlei (acht-, sechs- und vierflächigen) Ecken (häufigstes Beispiel a : $^3/_2$a : 3a, 3O$^3/_2$, {321}, Fig. 11).

Hinsichtlich der Kombinationen sei noch erwähnt, daß die 24 Kanten von ∞O durch die Flächen von 2O2 gerade abgestumpft, durch je 2 Flächen von 3O$^3/_2$ zugeschärft (richtiger ebenfalls abgestumpft) werden. Die Flächen der Triakisoktaeder schärfen in gleicher Weise die Kanten von O, die Flächen der Tetrakishexaeder diejenigen von ∞O∞ zu. Eine dreizählige, am Granat häufige Kombination zeigt Figur 12. Aus der allgemeinsten Form mOn lassen sich die übrigen 6 ableiten, indem entweder je 2, 4, 6 oder 8 Flächen der ersteren in ein Niveau, d. i. zu einer Fläche zusammenfallen. Bei der Ableitung der folgenden Klassen des regulären Systems erscheint es auch zweckmäßiger, jedesmal von mOn auszugehen.

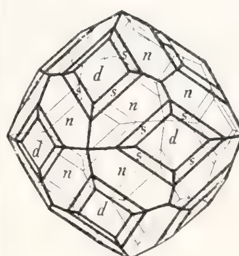


Fig. 12.
d = ∞ O {110}
n = 2O2 {211}
s = 3O$^3/_2$ {321}.

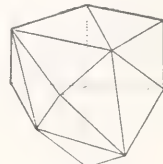


Fig. 13.

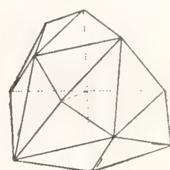


Fig. 14.

2. Hexakistetraedrische (tetraedrisch-hemiedrische) Klasse. Die Formen derselben entstehen gleichsam aus den holoedrischen, wenn diejenigen Flächen der letzteren ausfallen, welche in den abwechselnden, von den drei Hauptsymmetrieebenen gebildeten Räumen, den Oktanten, liegen, während die übrigen Flächen sich stärker ausdehnen und so eine geschlossene Form bilden. Auf diese Weise gehen je nach der Wahl der bleibenden Flächen aus einem Hexakisoktaeder zwei kongruente Hexakistetraeder hervor, die sich äußerlich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem die eine Form gegen die andere um eine Achse um 90° gedreht ist. Man bezeichnet sie (nach den betreffenden Oktanten) als positiv (Fig. 13) oder negativ (Fig. 14) $\pm\, {}^1/_2$ (a : na : ma), $\pm \frac{mOn}{2}$, im ersteren Falle mit den Flächen des oberen, vorderen, rechten, im anderen mit denen des entsprechenden linken Oktanten; daher die beiden Millerschen Symbole {hkl} und {h$\bar{k}$l}, z. B. {321} und {3$\bar{2}$1}. Die Hexakistetraeder werden umschlossen von 24 ungleichseitigen Dreiecken, besitzen 36 Kanten und 14 Ecken je dreierlei Art. Wie allen Formen dieser Klasse, kommen ihnen nur noch sechs gewöhnliche Symmetrieebenen zu, da die Hauptsymmetrieebenen gemäß obiger Ableitung ihren Charakter als solche verloren haben; die vierzähligen Deckachsen sind in ebensolche Spiegelachsen, die sechszähligen Spiegelachsen in dreizählige Deckachsen über-

gegangen. Zentrum der Symmetrie und zweizählige Deckachsen fehlen. Die beiden, in obiger Weise aus einem Hexakisoktaeder abgeleiteten Hexakistetraeder sind völlig voneinander unabhängige Formen, können jedoch in Kombination auftreten. Ihre Flächen verhalten sich physikalisch und chemisch (z. B. gegenüber lösenden Substanzen) verschieden, was in analoger Weise für alle korrelaten positiven und negativen Formen dieser Klasse gilt.

Obige Ableitung auf die Ikositetraëder angewandt führt zu den Triakistetraedern $\pm \frac{mOm}{2}$, {hkk} und {h$\bar{k}$k} mit 12 gleichschenklig-dreiseitigen Flächen, 6 längeren

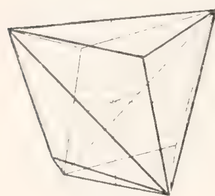


Fig. 15.

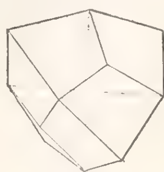


Fig. 16.

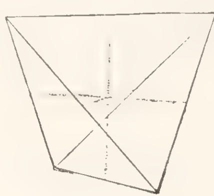


Fig. 17.

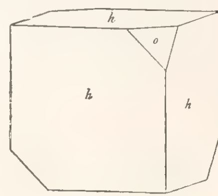


Fig. 18.

und 12 kürzeren Kanten, 4 sechs- und 4 dreikantigen Ecken (Figur 15 zeigt nur eine positive Form).

Die Triakisoktaeder liefern die Deltoiddodekaeder $\pm \frac{mO}{2}$, {hhl} und {h$\bar{h}$l}, umschlossen von 12 Deltoiden, mit 12 längeren und 12 kürzeren Kanten, 6 vierflächigen und je 4 spitzeren und stumpferen dreiflächigen Ecken (Fig. 16 $+ \frac{mO}{2}$). Das Oktaeder endlich geht in die beiden Tetraeder $\pm \frac{O}{2}$, {111} und {1$\bar{1}$1} über, welche von 4 gleichseitigen Dreiecken umschlossen werden, 6 Kanten und 4 Ecken besitzen (Fig. 17 $- \frac{O}{2}$).

Hiermit ist die Reihe der deutlich hemiedrischen Gestalten dieser Klasse erschöpft, indem die übrigen Formen: Tetrakishexaeder, Dodekaeder und Würfel äußerlich unverändert bleiben, weil die Hauptsymmetrieebenen auf ihren Flächen senkrecht stehen, letztere also gleichzeitig in benachbarten Oktanten liegen, und die zur Ableitung dieser Hemiedrie vorgenommene Raumteilung bei ihnen keine ganzen Flächen umschließt. Während bei solchen holoedrischen Formen, welche hier infolge der Hemiedrie eine äußere Veränderung erfahren, die Normalen ihrer Flächen in die Oktantenräume fallen, liegen diese Normalen bei den anderen innerhalb der Grenzen benachbarter Oktanten, also zugleich in solchen, welche ihre Flächen behalten und solchen, die sie verlieren. Die betreffenden Flächen bleiben deshalb von der Hemiedrie geometrisch unberührt. Dennoch sind auch diese Formen nach ihren Symmetrieverhältnissen, welche sich z. B. in der Gestalt und Lage ihrer Aetzfiguren zu erkennen geben, als hemiedrisch zu betrachten. Dies ist z. B. beim Würfel häufig auch daraus zu ersehen, daß nur seine abwechselnden Ecken (durch die Flächen eines Tetraeders) abgestumpft erscheinen (Fig. 18). Die Kanten der Tetraeder werden durch die Flächen des Würfels, die Ecken durch die Flächen des Tetraeders entgegengesetzter Stellung abgestumpft. Dabei unterscheiden sich häufig die Flächen der beiden Tetraeder durch abweichende Beschaffenheit (betreffend Glanz oder Streifung). Eine Kombination beider Tetraeder im Gleichgewicht darf natürlich nicht mit dem (holoedrischen) Oktaeder identifiziert werden. Das Dodekaeder spitzt die Tetraederecken dreiflächig zu, während ein Triakistetraeder die Kanten des Tetraeders gleicher Stellung zuschärft. Dreizählige Kombinationen von Zinkblende und Fahlerz zeigen Figur 19 u. 20.

Fig. 19.

$o = +\frac{O}{2}$ {111}

$o_{,} = -\frac{O}{2}$ {111}

$h = \infty O \infty$ {100}

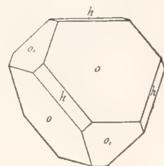
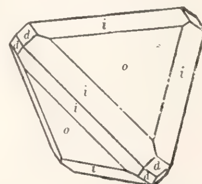


Fig. 20.

$o = +\frac{O}{2}$ {111}

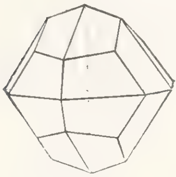
$i = +\frac{2O2}{2}$ {211}

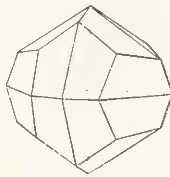
$d = \infty O$ {110}.



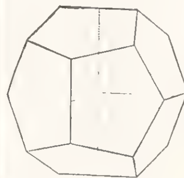
3. Die dyakisdodekaedrische (pentagonal-hemiedrische) Klasse kann man in der Weise aus der holoedrischen herleiten, daß man sich den Raum nach den gewöhnlichen Symmetrieebenen in 24 Einzelräume geteilt denkt, in denen die Flächen abwechselnd

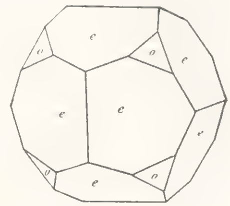
bleiben oder verschwinden. Nur zwei Formen erleiden dadurch eine äußere Veränderung: die Hexakisoktaeder und die Tetrakishexaeder. Erstere gehen in je zwei kongruente Dyakisdodekaeder über, welche man, je nach der zugehörigen, im vorderen, oberen, rechten Oktanten rechts oder links unten gelegenen Fläche des Hexakisoktaeders als rechtes {khl} (Fig. 22) oder als linkes {hkl} (Fig. 21) — stets h > k > l — bezeichnet. Dem linken gibt man auch das Symbol $+\left[\frac{mOn}{2}\right]$, dem rechten $-\left[\frac{mOn}{2}\right]$. Ein Dyakisdodekaeder wird umschlossen von 24 Trapezoiden (mit zwei gleichen Seiten), besitzt 12 längere, 12 kürzere und 24 mittlere Kanten, 8 dreiflächige Ecken und 18 vierflächige zweierlei Art. Nach obiger Ableitung haben die gewöhnlichen Symmetrieebenen ihren Charakter als solche verloren, es sind hingegen noch folgende Symmetrieelemente vorhanden: 3 Hauptsymmetrieebenen; 3 zweizählige Deckachsen, entsprechend den vierzähligen der ersten Klasse; 4 sechszählige Spiegelachsen wie bei jener Klasse; ein Zentrum der Symmetrie. Jeder Fläche entspricht also eine parallele Gegenfläche, weshalb man diese Klasse auch im Gegensatz zur vorhergehenden (einer geneigtflächig-hemiedrischen) als parallelflächig-hemiedrische bezeichnet hat. Den Tetrakishexaedern entsprechen die Pentagondodekaeder beider Stellungen {kh0} und {hk0} bezw. $\mp\left[\frac{\infty On}{2}\right]$ (Figur 23 stellt {hk0} dar), umschlossen von 12 symmetrischen Fünfecken, mit 6 meist längeren und 24 meist kürzeren Kanten, 20 dreiflächigen Ecken zweierlei Art. Die übrigen Formen stimmen äußerlich mit den holoedrischen überein, da ihre Flächen von einer oder mehreren teilenden Ebenen (s. oben) senkrecht getroffen werden. Dennoch ist auch ihre Symmetrie von derjenigen holoedrischer Formen, entsprechend dieser Klasse, wesentlich verschieden. Ein schönes Beispiel liefern hierfür die nach den abwechselnden Kanten gestreiften Würfel des Pyrits, welche nur noch nach den (hier bleibenden) Hauptsymmetrieebenen, nicht mehr nach den (früheren) gewöhnlichen Symmetrieebenen symmetrisch teilbar sind (s. Fig. 1). Die Streifung wird hier durch Oszillation von sehr schmalen Flächen eines Pentagondodekaeders und solchen des Würfels hervorgebracht (sogenannte Kombinationsstreifung).

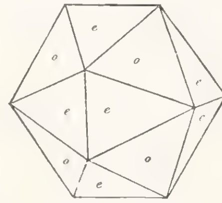

Fig. 21.


Fig. 22.

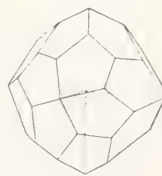
Sehr häufig treten Pentagondodekaëder, insbesondere das am Pyrit gewöhnliche Pyritoeder $\left[\frac{\infty O2}{2}\right]$ (Fig. 23) auf. Der Würfel stumpft dessen längere Kanten, das Oktaeder 8 dreiflächige Ecken desselben ab (Fig. 24). Sind Pyritoeder und Oktaeder im Gleichgewicht, so entsteht das sogenannte Ikosaeder (Fig. 25) mit 8 gleichseitig- und 12 gleichschenklig-dreiseitigen Flächen.

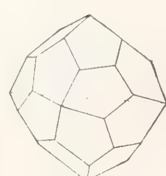

Fig. 23.


Fig. 24.


Fig. 25.

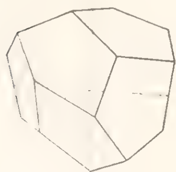
4. Pentagon-ikositetraedrische (gyroedrisch-hemiedrische) Klasse. Die Teilung des Raumes nach allen neun Symmetrieebenen führt zu 48 Einzelräumen; in jedem liegt eine Fläche eines Hexakisoktaeders. Je 24 Flächen einer solchen Form, aus jenen Räumen abwechselnd ausgewählt, bilden ein Pentagonikositetraeder, und zwar ein rechtes oder ein linkes, $\frac{mOn}{2}$ r und $\frac{mOn}{2}$ l, {khl} und {hkl} (Fig. 26 und 27). Dieselben werden von 24 unregelmäßigen Fünfecken umschlossen, besitzen 60 Kanten und 38 Ecken je dreierlei Art. Die beiden, aus demselben

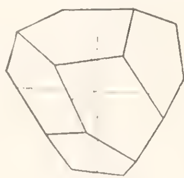

Fig. 26.


Fig. 27.

Hexakisoktaeder hervorgegangenen Pentagonikositetraeder unterscheiden sich aber nicht nur durch ihre Stellung, sondern durch die entgegengesetzte Anordnung ihrer Flächen, infolgedessen sie nur spiegelbildlich gleich sind (sie verhalten sich zueinander etwa wie die rechte zur linken Hand). Derartige, nicht in parallele Stellung zu bringende Formen, welche zu den geneigtflächigen gehören und keine Symmetrieebenen besitzen, bezeichnet man allgemein als enantiomorph. Hier sind von Symmetrieelementen nach dem Gesagten verloren gegangen das Zentrum der Symmetrie und die Symmetrieebenen, geblieben die Deckachsen (wie bei Klasse 1), doch sind die dreizähligen keine sechszähligen Spiegelachsen mehr. Alle übrigen regulären Formen erleiden unter dem Einflusse dieses Hemiedriegesetzes äußerlich keine Veränderung, doch entspricht das physikalische Verhalten ihrer Flächen den hier herrschenden Symmetrieverhältnissen. Die Ikositetraeder des Salmiaks und die Würfel des Sylvins lassen so durch die auf ihren Flächen erzeugten Aetzfiguren die Zugehörigkeit zu dieser Klasse erkennen.

5. Tetraëdrisch-pentagondodekaedrische (regulär-tetartoedrische) Klasse. Die Formen derselben lassen sich aus den holoedrischen durch gleichzeitige Anwendung je zweier regulärer Hemiedriegesetze, und zwar gleichgültig welcher, ableiten, wie man denn eine jede Tetartoedrie auf die gleichzeitige Wirkung zweier Hemiedriearten des betreffenden Systems zurückführen kann. So entstehen hier aus einem Hexakisoktaëder die tetraedrischen Pentagondodekaeder, welche von 12 unsymmetrischen Fünfecken umschlossen werden, und deren es jedesmal im ganzen 4 gibt: ein positives rechtes $+\frac{mOn}{4} r \{khl\}$ (Fig. 28), ein positives linkes $+\frac{mOn}{4} l \{hkl\}$ (Fig. 29), ein negatives rechtes $-\frac{mOn}{4} r \{h\bar{k}l\}$, ein negatives linkes $-\frac{mOn}{4} l$ $\{khl\}$. Diese Formen können nach ihrer Ableitung weder Symmetrieebenen noch ein Zentrum der Symmetrie besitzen, doch kommen ihnen noch 3 zweizählige Deckachsen, entsprechend den kristallographischen Achsen, und (wie allen Kristallformen des regulären Systems) 4 dreizählige Deckachsen zu; sie zeigen den geringsten, in diesem System möglichen Grad von Symmetrie. Die rechten und linken tetraedrischen Pentagondodekaeder sind enantiomorph; die positiven und negativen rechten, ebenso die linken, hingegen jedesmal äußerlich nur durch ihre Stellung verschieden, sie können durch Drehung um 90° um eine kristallographische Achse zur Deckung gebracht werden.


Fig. 28.


Fig. 29.

Die übrigen regulären Formen gehen, entprechend den hier herrschenden Symmetrieverhältnissen, entweder in scheinbar nur hemiedrische über (Ikositetraëder in Triakistetraeder, Triakisoktaeder in Deltoiddodekaeder, Oktaeder in Tetraeder, Tetrakishexaeder in Pentagondodekaeder) oder bleiben äußerlich unverändert (Dodekaeder, Würfel). An einem hierhin gehörenden Kristall können deshalb tetraedrisch-hemiedrische Formen mit solchen kombiniert auftreten, welche der pentagondodekaedrischen Hemiedrie (Klasse 3) entsprechen, doch ergibt sich hieraus die Möglichkeit der Bildung von Kristallen zweierlei Art. So liefert Natriumchlorat, $NaClO_3$, Kristalle in zwei Modifikationen, welche sich auch optisch gegensätzlich verhalten. Die einen weisen die Kombination $-\frac{O}{2} \cdot \left[\frac{\infty O2}{2}\right] r$ auf und sind zirkularpolarisierend rechtsdrehend, die anderen erscheinen in der zu jener enantiomorphen Kombination $-\frac{O}{2} \cdot \left[\frac{\infty O2}{2}\right] l$ und sind linksdrehend. Im allgemeinen gilt das Gesetz, daß solche Kristalle, welche einer mit Enantiomorphie verbundenen Klasse angehören, in zwei verschiedenen Modifikationen existieren, wenngleich in manchen Fällen bisher nur eine derselben beobachtet wurde.

5b) Tetragonales (quadratisches) System. 6. Ditetragonal-bipyramidale (tetragonal-holoedrische) Klasse. Die Grundform, eine tetragonale Doppelpyramide (Bipyramide), gewöhnlich kurz als Pyramide (Fig. 30) bezeichnet, wird umschlossen von 8 gleichschenkligen Dreiecken, deren Grundlinien in 4 Randkanten, und deren Schenkel in 8 Polkanten zusammentreffen. Die Polkanten stoßen zu je 4 in einer Polecke, 2 Polkanten mit 2 Randkanten in je einer (der 4) Randecken zusammen. Die (vertikal gestellte) Hauptachse c verbindet die beiden Polecken, die beiden gleichen Nebenachsen a, a je 2 gegenüberliegende Randecken. Als Zwischenachsen bezeichnet man die Verbindungslinien der Mittelpunkte je zweier gegenüberliegender Randkanten (sie halbieren

die von den Nebenachsen gebildeten Winkel). Das Längenverhältnis einer Nebenachse zur (kürzeren oder längeren) Hauptachse (a : c = 1 : c) ist für jede im tetragonalen System kristallisierende Substanz ein besonderes, dabei irrationales, da es sich, entsprechend den verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten nach der Richtung von a und c, mit der Temperatur — wenn auch nur in sehr geringem Maße — stetig ändert. Dieses Achsenverhältnis wird aus der Größe des Pol- oder Randkantenwinkels der Grundform berechnet. Das Symbol der letzteren ist a : a : c, P, {111}. Ihr kommen hier, wie den Formen dieser Klasse überhaupt, folgende Symmetrieelemente zu: eine Hauptsymmetrieebene, entsprechend der Achsenebene a, a; vier weitere Symmetrieebenen, welche sich in c schneiden, und wovon zwei

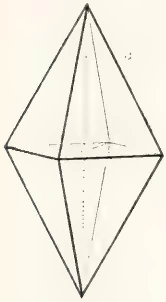


Fig. 30.

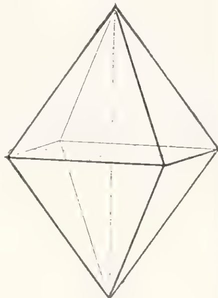


Fig. 31.

durch eine Nebenachse gehen (primäre Hauptschnitte), zwei die von den Nebenachsen gebildeten Winkel halbieren (sekundäre Hauptschnitte); 1 vierzählige Deckachse nach c, 2 zweizählige nach den Neben- und 2 ebensolche nach den Zwischenachsen; ein Zentrum der Symmetrie. — An die Grundform schließt sich die Reihe der stumpferen oder spitzeren Protopyramiden an, deren Flächen bei gleichen Achsenschnitten a, a die Hauptachse in verschiedener Entfernung mc vom Achsenmittelpunkte aus treffen. Ihr allgemeines Symbol ist demnach a : a : mc, mP, {hhl} $h \gtrless l$ (Beispiele: $^1/_2$ P {112}, 2P {221}).

Eine zweite Art von tetragonalen Pyramiden bilden die Deuteropyramiden (Fig. 31), äußerlich den Protopyramiden gleichend, jedoch durch ihre Stellung zum Achsenkreuze von ihnen verschieden, indem sie dazu um die Hauptachse um 45° gedreht sind. Jede Fläche geht einer der beiden Nebenachsen parallel; letztere Achsen verbinden die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Randkanten; daher das Symbol a : ∞a : mc, mP∞, {h0l}.

Die allgemeinste Form dieser Klasse repräsentieren die ditetragonalen (achtseitigen) Pyramiden (Fig. 32), umschlossen von 16 ungleichseitigen Dreiecken, mit 16 abwechselnd schärferen und stumpferen (dabei längeren oder kürzeren) Polkanten und 8 gleichen Randkanten, 2 achtflächigen Polecken, 4 spitzeren und 4 stumpferen vierflächigen Randecken. Alle Achsenschnitte einer Fläche sind hier verschieden und von endlicher Größe, daher das Symbol a : na : mc, mPn, {hkl} $h > k$ (Beispiel: $3P^3/_2$, {321}).

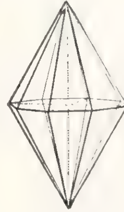


Fig. 32.



Fig. 33.

Während alle Formen des regulären Systems geschlossene sind, d. h. den Raum vollständig umschließen, ist dies hier wie in den folgenden Systemen nicht mehr der Fall. Infolge der Ungleichwertigkeit der Achsen gibt es auch offene Formen, welche den Raum nicht allseitig begrenzen und demnach nie für sich allein, sondern nur mit anderen Formen kombiniert auftreten können. Die offenen Formen dieser Klasse gehen aus den geschlossenen hervor, indem die auf die Hauptachse bezüglichen Koeffizienten der Naumannschen Symbole = ∞ oder = 0 werden. In den betreffenden Millerschen Zeichen erhält die Hauptachse allein oder zugleich mit einer Nebenachse, oder endlich jede Nebenachse den Index 0. Die offenen Formen sind hiernach sämtlich Grenzformen. Den Proto- und Deuteropyramiden entspricht für den Fall, daß m = ∞ bezw. l = 0 wird, je ein tetragonales (quadratisches) Prisma: das Protoprisma a : a : ∞c, ∞P, {110}, und das Deuteroprisma a : ∞a : ∞c, ∞P∞, {100}, beide mit 4 parallelen, rechtwinkligen Kanten. Ebenso entsprechen den ditetragonalen Pyramiden die ditetragonalen (achtseitigen) Prismen a : na : ∞c, ∞Pn, {hk0}, verschieden nach dem wechselnden Werte von n bezw. h und k; mit 8, zu je 4 gleichen Kanten, welche in den primären bezw. sekundären Hauptschnitten liegen. Wird endlich in mP m = 0, wobei {hhl} in {001} übergeht, so resultiert die aus zwei, den Nebenachsen parallelen Flächen bestehende Basis ∞a : ∞a : c, 0P, welche in Kombination mit den Prismen diese beiderseitig abschließt. Kombinationen: die Flächen der Proto-

pyramiden treten am Protoprisma als vierflächige Zuspitzungen von den Seiten, am Deuteroprisma als solche von den Kanten aus auf. An der Kombination ∞P . P (Fig. 33) würden die Kombinationsecken durch die (dabei rhombisch gestalteten) Flächen der Deuteropyramide 2P∞ {201} abgestumpft werden. Die Flächen der ditetragonalen Pyramide 3P3 {311} stumpfen die Kombinationskanten von ∞P∞ . P ab (Zirkon Fig. 34). Eine vierzählige Kombination von Vesuvian stellt Figur 35 dar.

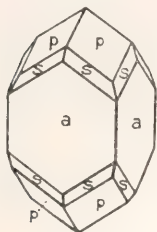


Fig. 34.
a = ∞P∞ {100}
p = P {111}
s = 3P3 {311}.

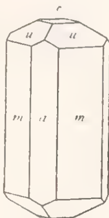


Fig. 35.
m = ∞P {110}
a = ∞P∞ {100}
u = P {111}
c = 0P {001}.

7. Ditetragonal-pyramidale (ditetragonal-hemimorphe) Klasse. Indem durch die Teilung des Raumes nach der Hauptsymmetrieebene allein zwei voneinander unabhängige Teilräume entstehen, zerfallen die holoedrischen geschlossenen Formen (Pyramiden) in je eine selbständige obere und eine untere offene Pyramide, welche jedoch kombiniert auftreten können (geschlossene Einzelformen gibt es hier also nicht). Die Hauptsymmetrieebene verliert nach dem Gesagten ihren Charakter als solche, ebenso fallen die zweizähligen Deckachsen fort, während die primären und sekundären Hauptschnitte als Symmetrieebenen sowie die vierzählige Deckachse bleiben. Kein Zentrum der Symmetrie. Die Prismen, auf deren Flächen die teilende Ebene senkrecht steht, bleiben äußerlich unverändert, die Basis hingegen zerfällt in eine obere und eine davon unabhängige untere Fläche. Diese Art der hemiedrischen Flächenentwickelung wird als Hemimorphie nach der Hauptachse bezeichnet. Ein Beispiel liefern die Kristalle von Jodsuccinimid, $C_4H_4O_2NJ$.

8. Tetragonal-skalenoedrische (tetragonal-sphenoidisch-hemiedrische) Klasse. Die in den abwechselnden Oktanten gelegenen Flächen der holoedrischen Formen bleiben bezw. verschwinden, wodurch (ähnlich wie in Klasse 2) die Hauptsymmetrieebene und die primären Hauptschnitte (als teilende Ebenen) ihren Charakter als Symmetrieebenen verlieren. Die allgemeinste, aus der ditetragonalen Pyramide abgeleitete Form, ein tetragonales Skalenoeder, wird von 8 ungleichseitigen Dreiecken umschlossen und erscheint in zwei kongruenten, stellungsverschiedenen Modifikationen (Fig. 36 u. 37), deren eine gegen die andere

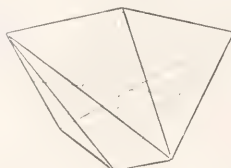


Fig. 36.

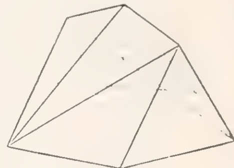


Fig. 37.

um die Hauptachse um 90° gedreht ist: $+\frac{mPn}{2}$ {hkl} und $-\frac{mPn}{2}$ {hkl}. Symmetrieelemente: die beiden sekundären Hauptschnitte, eine vierzählige Spiegelachse c, 2 zweizählige Deckachsen a. Kein Zentrum der Symmetrie. Die einer Protopyramide entsprechenden Flächen ordnen sich zu zwei kongruenten, nichtregulären Tetraedern, einem positiven und einem negativen tetragonalen Sphenoid $\pm\frac{mP}{2}$, {hhl} und {hhl}, umschlossen von 4 gleichschenkligen Dreiecken (auch als Bisphenoid, entsprechend einer Bipyramide, bezeichnet). Die übrigen Formen (Deuteropyramiden, Prismen, Basis) stimmen, obiger Ableitung gemäß, geometrisch mit denen von Klasse 6 überein. Ein wichtiges Beispiel liefert Kupferkies mit $+\frac{P3}{2}$ {313}, auch in den Kombinationen $+\frac{P}{2} . -\frac{P}{2}$ und $+\frac{P}{2} . -\frac{P}{2}$. P∞ . 2P∞ . 0P (Fig. 38). Hierhin gehören auch saures Kaliumphosphat und das Arsenat, KH_2PO_4 und KH_2AsO_4, mit unsymmetrischen Aetzfiguren auf ∞P∞,

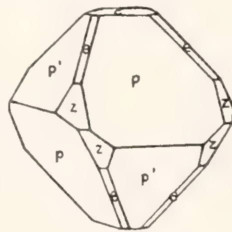
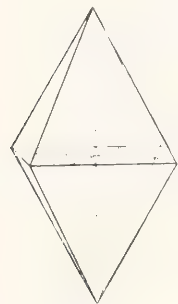


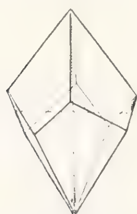
Fig. 38.
$p = +\frac{P}{2}$ {111} $p' = -\frac{P}{2}$ {111}
c = 0P {001} e = P∞ {101}
z = 2P∞ {201}.

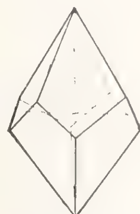
welche auch nach ihrer Lage auf den benachbarten Flächen (100) und (010) dieser Klasse entsprechen.

9. Tetragonal-bipyramidale (tetragonal-pyramidal-hemiedrische) Klasse. Denkt man sich den Raum durch die primären und sekundären Hauptschnitte geteilt, so gelangt man zu 8 Teilräumen, welche, abwechselnd mit den Flächen der allgemeinsten Form besetzt, je zwei Tritopyramiden, d. s. tetragonale Pyramiden von Zwischenstellung (zwischen der Lage einer Proto- und einer Deuteropyramide) liefern: $\left[\frac{mPn}{2}\right]$ r und $\left[\frac{mPn}{2}\right]$ l (Fig. 39), {khl} und {hkl}. Dieselben gleichen äußerlich einer Proto- oder Deuteropyramide. Die rechte und die linke Form unterscheiden sich durch ihre Stellung, indem erstere gegen letztere um die Hauptachse um einen, im einzelnen wechselnden Winkel gedreht ist. Von Symmetrieelementen sind außer dem Zentrum der Symmetrie nur mehr die Hauptsymmetrieebene und die vierzählige Deckachse geblieben. Die Proto- und Deuteropyramiden bleiben äußerlich unverändert, alle geschlossenen Formen sind tetragonale Pyramiden. Dementsprechend gibt es hier auch nur tetragonale (vierseitige) Prismen: Tritoprismen $\left[\frac{\infty Pn}{2}\right]$r, $\left[\frac{\infty Pn}{2}\right]$ l, {kh0}, {hk0}, Protoprisma und Deuteroprisma. Ein Beispiel bildet der Scheelit mit mehreren Tritopyramiden.


Fig. 39.

10. Tetragonal-trapezoedrische (tetragonal - trapezoedrisch - hemiedrische) Klasse. Als teilende Ebenen fungieren hier alle Symmetrieebenen; jeder der 16 Teilräume ist mit einer Fläche einer ditetragonalen Pyramide besetzt, aus welch letzterer sich bei abwechselnder Wahl der Flächen zwei enantiomorphe tetragonale Trapezoeder (Fig. 40 und 41) ableiten: $\frac{mPn}{2}$ r und $\frac{mPn}{2}$ l, {khl} und {hkl}, jedes umschlossen von 8 Trapezoiden. Während dieselben (nach obigem) keine Symmetrieebene mehr besitzen, auch das Zentrum der Symmetrie fehlt, sind alle Deckachsen geblieben (analog wie bei Klasse 4). Alle übrigen Formen bleiben äußerlich unverändert. Beispiele treten unter den Mineralien nicht auf, doch wurden gewisse Körper (wie Nickelsulfat, Strychninsulfat) aus ihren Aetzerscheinungen oder dem optischen Verhalten (Zirkularpolarisation) als hierhin gehörig erkannt. Trapezoederflächen wurden daran jedoch nicht beobachtet.


Fig. 40.


Fig. 41.

11. Tetragonal - pyramidale (tetragonal - hemiedrisch - hemimorphe) Klasse. Durch Verbindung des Gesetzes der pyramidalen Hemiedrie (Klasse 9) mit Hemimorphie nach der Hauptachse (Klasse 7) gelangt man zu (oberen oder unteren) offenen Trito-, Deutero- und Protopyramiden, bei äußerlich unveränderten Prismen der 9. Klasse. Die Basis zerfällt in zwei voneinander unabhängige Flächen. Von Symmetrieelementen ist nur mehr die vierzählige Deckachse vorhanden. Hierhin rechnet man den Wulfenit, welcher, obgleich anscheinend isomorph mit Scheelit (s. oben), doch zuweilen Kristalle zeigt, die an den beiden Enden der c-Achse ungleich begrenzt sind.

12. Tetragonal-bisphenoidische (sphenoidisch-tetartoedrische) Klasse. Diese Tetartoedrie, von der bisher noch kein Beispiel bekannt ist, läßt sich aus der gleichzeitigen Wirkung der sphenoidischen und der pyramidalen Hemiedrie (Klasse 8 und 9) ableiten. Die allgemeinsten Formen würden die tetragonalen Sphenoide dritter Art sein, nach ihrer Lage zum Achsenkreuz den Tritopyramiden (Klasse 9) analog. Jede ditetragonale Pyramide würde deren vier, geometrisch gleiche, liefern: ein positives und ein negatives rechtes, sowie ein positives und ein negatives linkes, die Deutero- und Protopyramiden je zwei tetragonale Sphenoide zweiter und erster Art. Prismen und Basis entsprechen hier äußerlich denen der 9. Klasse. Das einzige Symmetrieelement ist die mit c zusammenfallende vierzählige Spiegelachse, das Minimum der für die Zugehörigkeit zum tetragonalen System erforderlichen Symmetrie.

5c) Hexagonales System. Dieses System soll hier alle (12) Kristallklassen umfassen, welche eine einzige sechszählige Deck- oder Spiegelachse oder eine dreizählige Deckachse (Hauptachse c) besitzen (eine Teilung in hexagonale und trigonale Klassen ist also nicht vorgenommen. vgl. oben S. 1093). Die Verhältnisse sind mehrfach denen des tetragonalen Systems analog.

13. Dihexagonal-bipyramidale (hexagonal-holoedrische) Klasse. Die Grundform, eine hexagonale Pyramide bezw. Bipyramide (Fig. 42), wird von 12 gleichschenkligen Dreiecken umschlossen, deren Schenkel in 12 Polkanten, deren Grundlinien in 6 Randkanten zusammenstoßen. Die Polkanten treffen zu je 6 in einer Polecke, je 2 Polkanten mit 2 Randkanten in einer (der 6) Randecken zusammen. Die Hauptachse c verbindet die beiden Polecken, die 3 gleichen (einander unter 60° schneidenden) Nebenachsen a je 2 gegenüberliegende Randecken. Drei mit den Nebenachsen in einer Ebene liegende Zwischenachsen halbieren deren Winkel. Das (irrationale) Achsenverhältnis a : c = 1 : c, für jede hexagonal kristallisierende Substanz ein besonderes, wird aus der Größe des Pol- oder Randkantenwinkels der Grundform berechnet. Das Symbol der letzteren ist nach Naumann P (a : a : ∞ a : c). Nach Miller-Bravais enthalten die Symbole der hexagonalen Formen 4 Indizes; davon beziehen sich die drei ersten der Reihe nach auf die Nebenachsen a_1, a_2, a_3 (Fig. 43), der letzte auf die Hauptachse. Die Hälften der Nebenachsen werden abwechselnd als positiv oder negativ bezeichnet. Für die Grundform, repräsentiert durch ihre vorn oben gelegene Fläche, erhält man so das Symbol {10$\bar{1}$1} ($+ a_1 : \infty a_2 : - a_3 : + c$).

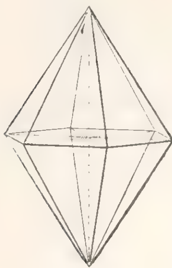


Fig. 42.

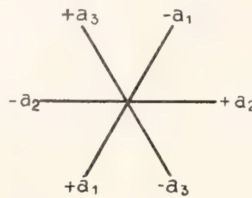


Fig. 43.

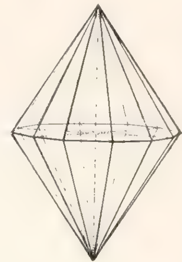


Fig. 44.

Der Grundform (wie allen Formen dieser Klasse) kommen als Symmetrieelemente zu: eine Hauptsymmetrieebene, durch die Nebenachsen gehend; 3 primäre und 3 sekundäre Hauptschnitte, wovon die ersteren außer durch c durch eine Nebenachse, die letzteren durch eine Zwischenachse gehen; eine sechszählige Deckachse nach c, 3 zweizählige nach den Neben- und 3 ebensolche nach den Zwischenachsen; ein Zentrum der Symmetrie. — An die Grundform schließen sich (wie bei Klasse 6) die verschiedenen stumpferen oder spitzeren Protopyramiden an mit dem allgemeinen Symbol a : a : ∞ a : mc, mP, {h0$\bar{h}$l} h > l.

Eine zweite Art von hexagonalen Pyramiden bilden die Deuteropyramiden, welche, äußerlich den Protopyramiden gleichend, gegen diese um die Hauptachse um 30° gedreht sind. Ihre Flächen schneiden alle vier Achsen, darunter eine Nebenachse in einfacher, die beiden anderen in doppelter Länge: a : 2a : 2a : mc, mP2, {2h.$\bar{h}$.$\bar{h}$.l}.

Die allgemeinsten Formen dieser Klasse sind die dihexagonalen Pyramiden (Fig. 44), umschlossen von 24 ungleichseitigen Dreiecken, mit 24 (abwechselnd schärferen und stumpferen) Pol- und 12 gleichen Randkanten, 2 zwölfflächigen Polund 6 spitzeren und 6 stumpferen vierflächigen Randecken. Sie erhalten das Symbol $a : na : \frac{n}{n-1} a : mc$, mPn, {h$\bar{i}\bar{k}$l} h > k > i (z. B. a : $^3/_2$ a : 3a : 3c, 3P $^3/_2$, {21$\bar{3}$1}). Dabei ist $m = \frac{h}{l}$, $n = \frac{h}{k}$ und (wie bei jeder hexagonalen Form) h + i + k bezw. die Summe der drei ersten Indizes unter Berücksichtigung der Vorzeichen = 0. Reihenfolge und Vorzeichen dieser Indices wechseln natürlich mit den einzelnen Flächen der Form, z. B. (21$\bar{3}$1) (kihl), (12$\bar{3}$1) (ik$\bar{h}$l), ($\bar{1}$3$\bar{2}$1) ($\bar{i}$h$\bar{k}$l), welche Flächen nach rechts auf (3$\bar{1}\bar{2}$1) folgen.

Analog wie in Klasse 6 gehen auch hier die offenen Formen aus den geschlossenen hervor, wenn die auf die Hauptachse oder auf alle drei Nebenachsen bezüglichen Parameterkoeffizienten ∞, die betreffenden Indizes also gleich 0 werden. So gelangt man zum hexagonalen Protoprisma ∞P, {10$\bar{1}$0}, zum Deuteroprisma ∞P2, {2$\bar{1}\bar{1}$0}, sowie zu den dihexagonalen Prismen ∞Pn, {h$\bar{i}\bar{k}$0}; endlich zur Basis als Grenzform stumpfer Pyramiden 0P, {0001}.[1]) Eines

[1]) Häufig geht man zur Bezeichnung einer dihexagonalen Pyramide von der vorn oben rechts (statt der links) gelegenen Fläche aus, deren Symbol (ki$\bar{h}$l) mit dem mittleren (statt dem größeren) auf $+ a_1$ bezüglichen Index be-

der wenigen Beispiele dieser Klasse liefert der Beryll (Fig. 45).

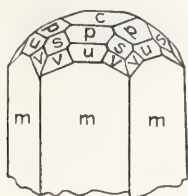


Fig. 45.
$m = \infty P\{10\bar{1}0\}$ $u = 2P\{20\bar{2}1\}$
$c = 0P\{0001\}$ $s = 2P2\{2\bar{1}\bar{1}1\}$
$p = P\{10\bar{1}1\}$ $v = 3P^3/_2\{3\bar{1}\bar{2}1\}$.

14. Dihexagonal-pyramidale (hexagonal-holoëdrisch-hemimorphe) Klasse. In Analogie mit Klasse 7 zerfallen die holoedrischen geschlossenen Formen (Pyramiden) in eine obere und eine untere offene Pyramide, die Basis in eine obere und eine untere Fläche, während die Prismen äußerlich unverändert bleiben. Von Symmetrieelementen sind noch die primären und sekundären Hauptschnitte und die sechszählige Deckachse vorhanden (Beipsiel: Jodsilber).

15. Ditrigonal-bipyramidale (trigonal-hemiedrische) Klasse. Die in den abwechselnden, von den primären Hauptschnitten gebildeten Räumen gelegenen Flächen der dihexagonalen Pyramiden liefern je zwei (nur stellungsverschiedene) ditrigonale Pyramiden $\pm \frac{mPn}{2}$, $\{h\bar{i}\bar{k}l\}$ und $\{ik\bar{h}l\}$ mit abwechselnd gleichen Polkanten, welchen zwei ditrigonale Prismen entsprechen. Außer der Hauptsymmetrieebene bleiben die drei sekundären Hauptschnitte, ebenso die den Zwischenachsen entsprechenden zweizähligen Deckachsen. Die Hauptachse ist eine dreizählige Deckachse; ein Zentrum der Symmetrie fehlt. Die Protopyramiden liefern je zwei trigonale Pyramiden $\pm \frac{mP}{2}$, $\{h0\bar{h}l\}$ und $\{0h\bar{h}l\}$, das Protoprisma zwei entsprechende trigonale Prismen. Die übrigen Formen sind äußerlich denen der holoedrischen Klasse (13) gleich. Das einzige unter den Mineralien bekannte Beispiel bildet der Benitoit, $BaTiSi_3O_9$.

ginnt, z. B. {2131} statt $\{3\bar{1}\bar{2}1\}$. Entsprechende Symbole sind dann: dihexagonale Prismen {kih0}, Deuteropyramiden $\{h.h.\overline{2h}.l\}$, Deuteroprisma $\{11\bar{2}0\}$. Doch ist zu bemerken, daß die Buchstaben h—l von verschiedenen Autoren in verschiedener Weise zur Bezeichnung der einzelnen Indices verwendet werden.

16. Ditrigonal-skalenoedrische (rhomboedrisch-hemiedrische) Klasse. Die Teilung des Raumes nach der Hauptsymmetrieebene und den primären Hauptschnitten führt zu 12 Einzelräumen (Dodekanten). Die in den abwechselnden (positiven oder negativen) Dodekanten gelegenen Flächen einer dihexagonalen Pyramide bilden zwei, nur stellungsverschiedene hexagonale Skalenoeder (ein positives zeigt Figur 46), umschlossen von 12 ungleichseitigen Dreiecken mit 12 schärferen und ebensoviel stumpferen Polkanten und 6 gleichen, auf- und absteigenden Mittel- oder Randkanten (Symbol s. unten). Aus den Protopyramiden leiten sich in gleicher Weise je 2 Rhomboeder ab, umschlossen von 6 Rhomben, mit 6 Pol- und 6 Randkanten: $\pm \frac{mP}{2} = \pm mR$, $\{h0\bar{h}l\}$ und $\{0h\bar{h}l\}$ (Fig. 47 u. 48).

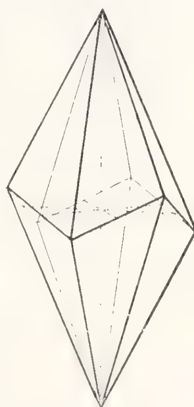


Fig. 46.

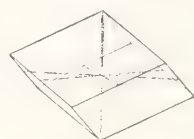


Fig. 47.

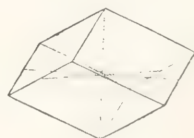


Fig. 48.

Jedem Skalenoeder kann ein Rhomboeder eingeschrieben werden, dessen Randkanten mit denen des ersteren zusammenfallen, das sogenannte Rhomboeder der Mittelkanten. Man bezeichnet nun nach Naumann ein Skalenoeder mit $\pm mRn$, wobei $\pm mR$ das betreffende Rhomboeder der Mittelkanten ist, während der Koeffizient n hier angibt, wievielmal die Hauptachse beim Skalenoeder länger ist als bei seinem Rhomboeder der Mittelkanten. Geht man von dem Symbol der ursprünglichen dihexagonalen Pyramide mPn aus, so ergibt sich das Naumannsche Skalenoedersymbol nach der Formel $\pm \frac{mPn}{2} = \pm \frac{m(2-n)}{n} R \frac{n}{2-n}$, z. B. $\pm \frac{^3/_4 P ^3/_2}{2} = \pm {}^1/_4 R3$. Andererseits gelten für ein positives und ein negatives Skalenoeder die Symbole $\{h\bar{i}\bar{k}l\}$ und $\{ik\bar{h}l\}$, z. B. $\{3\bar{1}\bar{2}1\}$ und $\{12\bar{3}1\} = \pm \frac{3P^3/_2}{2} = \pm R3$ (hier ist $\pm R$

das Rhomboeder der Mittelkanten). Skalenoeder und Rhomboeder besitzen als Symmetrieebenen noch die sekundären Hauptschnitte; c ist eine sechszählige Spiegelachse, die Nebenachsen sind zweizählige Deckachsen, auch ist ein Zentrum der Symmetrie vorhanden. Alle übrigen Formen stimmen äußerlich mit den holoedrischen überein: $\infty R = \infty P$, $0R = 0P$. Wichtigstes Beispiel ist der sehr formenreiche Kalkspat mit $+R$ (Spaltungsform Fig. 2), $-\frac{1}{2}R$ (die Polkanten von R gerade abstumpfend), $-2R$, $+4R$, $+R3$, $+\frac{1}{4}R3$, ∞R, $\infty P2$, $0R$; den Kombinationen $\infty R . 0R$; $\infty R . -\frac{1}{2}R$; $-2R . +R$; $\infty R . +R3 . +R$; $+R . +R2 . +\frac{2}{5}R2$ u. a. (s. Fig. 49 und 50, sowie von Eisenglanz Fig. 51). Wählt

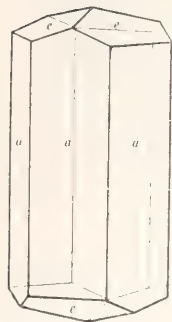


Fig. 49.
$a = \infty R\{10\bar{1}0\}$
$e = -\frac{1}{2}R\{01\bar{1}2\}$.

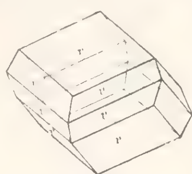


Fig. 50.
$r = +R\{10\bar{1}1\}$
$v = +R3\{3\bar{1}\bar{2}1\}$.

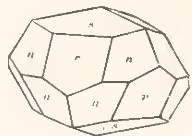


Fig. 51.
$r = +R\{10\bar{1}1\}$
$s = +\frac{1}{4}R\{10\bar{1}4\}$
$n = \frac{4}{3}P2\{22\bar{4}3\}$.

man (nach Miller) die Polkanten des Grundrhomboeders $+R$ als Achsen, so erhalten folgende Formen die beistehenden dreizifferigen Symbole: $0R = \{111\}$, $+R = \{100\}$, $-\frac{1}{2}R = \{110\}$, $\infty R = \{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\infty P2 = \{1\bar{1}0\}$, $+R3 = \{2\bar{1}0\}$.

17. Hexagonal-bipyramidale (hexagonal-pyramidal-hemiedrische) Klasse. Sie entspricht genau der tetragonalen Klasse 9; den Raum teilende Ebenen sind die primären und sekundären Hauptschnitte. Die dihexagonalen Pyramiden liefern je zwei hexagonale Pyramiden von Zwischenstellung, Tritopyramiden: $\left|\frac{mPn}{2}\right| r$ und $\left|\frac{mPn}{2}\right| l$, $\{kihl\}$ und $\{hikl\}$, welche nur stellungsverschieden sind, die dihexagonalen Prismen je zwei hexagonale Tritoprismen $\left|\frac{\infty Pn}{2}\right| r$ und $\left|\frac{\infty Pn}{2}\right| l$, $\{ki\bar{h}0\}$ und $\{hi\bar{k}0\}$. Hauptsymmetrieebene, sechszählige Deckachse und Zentrum der Symmetrie sind geblieben. Die Proto- und Deuteroformen nebst der Basis bleiben äußerlich unverändert. Wichtigstes Beispiel der Apatit (Fig. 52), welcher seine Zugehörig-

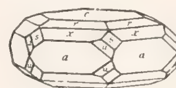


Fig. 52.
$c = 0P\{0001\}$ $a = \infty P\{10\bar{1}0\}$
$x = P\{10\bar{1}1\}$ $r = \frac{1}{2}P\{10\bar{1}2\}$
$s = 2P2\{11\bar{2}1\}$ $u = \frac{3P^{3/2}}{2} r\{21\bar{3}1\}$.

keit zu dieser Klasse durch das Auftreten von Tritopyramiden und Tritoprismen, wie auch durch gut ausgebildete Aetzfiguren auf den Flächen von ∞P und $0P$, hervorgerufen durch verschiedene Säuren, bestimmt zu erkennen gibt.

18. Hexagonal-trapezoedrische (hexagonal-trapezoedrisch-hemiedrische) Klasse. Analog wie in Klasse 10 bilden hier, wo man sich den Raum nach allen Symmetrieebenen geteilt denkt, die Flächen der allgemeinsten Form zwei enantiomorphe hexagonale Trapezoeder, ein rechtes und ein linkes, umschlossen von 12 Trapezoiden: $\frac{mPn}{2} r$ und $\frac{mPn}{2} l$, $\{ki\bar{h}l\}$ und $\{hi\bar{k}l\}$, während die übrigen Formen äußerlich den holoedrischen entsprechen. Im Vergleich zu Klasse 13 sind alle Symmetrieebenen und das Zentrum der Symmetrie fortgefallen, alle Deckachsen geblieben. Einzelne künstlich dargestellte Stoffe wurden aus den Aetzfiguren als hierhin gehörig erkannt.

19. Ditrigonal-pyramidale (rhomboedrisch-hemimorphe) Klasse. Die Verbindung des Gesetzes der rhomboedrischen Hemiedrie (Klasse 16) mit Hemimorphie nach der Hauptachse (Klasse 14) führt zu offenen ditrigonalen Pyramiden als allgemeinsten Formen, und zwar in je vier äußerlich gleichen, oberen bezw. unteren, positiven oder negativen Modifikationen. Leitet man dieselben (unter Einwirkung der Hemimorphie) von den Skalenoedern ab, so erhalten sie die Symbole $\pm\frac{mRn}{2} o$, $\pm\frac{mRn}{2} u$ (o oben, u unten). Von Symmetrieelementen bleiben nur mehr die sekundären Hauptschnitte und die Hauptachse als dreizählige Deckachse. Die Deuteropyramiden zerfallen in eine obere und eine untere offene hexagonale Pyramide zweiter Art, die Protopyramiden in 4 obere oder untere offene trigonale Pyramiden mit den Rhomboedern entsprechenden Symbolen $\pm\frac{mR}{2} o$ und

$\pm \frac{mR}{2}$ u. Statt der dihexagonalen Prismen erscheinen je 2 ditrigonale Prismen (mit abwechselnd gleichen Winkeln), statt des Protoprismas 2 trigonale Prismen. Die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Nur das Deuteroprisma bleibt äußerlich unverändert. Charakteristisch für die hierhin gehörigen Kristalle, insbesondere des — infolge der Hemimorphie — deutlich polar-pyroelektrischen Turmalins, ist das Auftreten eines trigonalen Prismas $\frac{\infty R}{2}$ als Grenzform steiler trigonaler Pyramiden (Rhomboederhälften). Während an einem Ende der Turmalinkristalle trigonale und ditrigonale Pyramiden erscheinen, ist das andere wohl vorwiegend oder allein von einer Basisfläche begrenzt. Indes sind doppelendig ausgebildete Kristalle dieses Minerals relativ selten. Figur 53 zeigt eine häufige

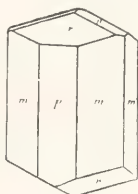


Fig. 53.

$m = \infty P2 \{2\bar{1}\bar{1}0\}$ $p = + \frac{\infty R}{2} \{1010\}$

$r = + \frac{R}{2}$ o u $\{10\bar{1}1\}$ $\{011\bar{1}\}$

$n = - \frac{{}^{1}/_{2} R}{2}$ o $\{01\bar{1}2\}$.

Kombination, an der die beiden verschiedenen, aus dem Grundrhomboeder abgeleiteten trigonalen Pyramiden zugleich auftreten.

20. Hexagonal-pyramidale (pyramidal-hemiedrisch-hemimorphe) Klasse. Bei der Verbindung der pyramidalen Hemiedrie mit Hemimorphie nach Achse c entstehen aus den geschlossenen Pyramiden der Klasse 17 ebensolche offene, während die Prismen der genannten Klasse äußerlich unverändert bleiben; die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Keine Symmetrieebene und kein Zentrum der Symmetrie; Achse c eine sechszählige Deckachse. Den betreffenden Kristallen kommen zwei enantiomorphe Modifikationen zu, welche mehrfach zwillingsartig miteinander verwachsen. Beispiele: Kaliumlithiumsulfat, zirkularpolarisierend; Nephelin, nicht zirkularpolarisierend, aber aus seinen Aetzfiguren als erstes Beispiel dieser Klasse erkannt.

21. Trigonal-bipyramidale (trigonaltetartoedrische) Klasse. Bei gleichzeitiger Wirkung der Hemiedriegesetze von Klasse 15 und 17 liefern je 6 Flächen der allgemeinsten Form 4 trigonale Pyramiden dritter Art, nach Miller-Bravais mit $\{ki\bar{h}l\}$, $\{h\bar{i}\bar{k}l\}$, $\{\bar{i}h\bar{k}l\}$ und $\{ik\bar{h}l\}$ zu bezeichnen. Sie besitzen noch die Hauptsymmetrieebene und in c eine dreizählige Deckachse, hingegen kein Zentrum der Symmetrie. Den Deutero- und Protopyramiden entsprechen je 2 trigonale Pyramiden zweiter und erster Art, den dihexagonalen Prismen, dem Deutero- und Protoprisma je 4 trigonale Prismen dritter bezw. je 2 zweiter und erster Art. Nur die Basis bleibt äußerlich unverändert. Ein Beispiel für diese Klasse ist noch nicht bekannt.

22. Rhomboedrische (rhomboedrisch-tetartoedrische) Klasse. Das Gesetz der rhomboedrischen verbunden mit dem der pyramidalen Hemiedrie führt zu den positiven oder negativen, rechten oder linken Rhomboedern dritter Art (von Zwischenstellung) als allgemeinsten Formen, $\pm \frac{mRn}{2}$ r l (hier betrachtet als Hemieder von Skalenoedern), bei welchen die Hauptachse noch eine sechszählige Spiegelachse darstellt, womit ein Zentrum der Symmetrie verbunden ist. Auch die Flächen der Deutero- und der Protopyramiden erscheinen als Rhomboeder (im ersteren Falle als rechte oder linke zweiter Art, im letzteren als positive oder negative erster Art). Statt der dihexagonalen Prismen hat man je 2 hexagonale Tritoprismen; Deutero- und Protoprisma nebst der Basis bleiben äußerlich unverändert. Deutliche Beispiele liefern Phenakit, Dioptas (Fig. 54)

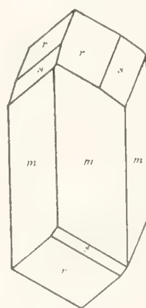


Fig. 54.

$m = \infty P2 \{2110\}$ $r = - 2R \{02\bar{2}1\}$

$s = - \frac{2R^{9}/_{8}}{2}$ r $\{1.18.\overline{17}.8\}$.

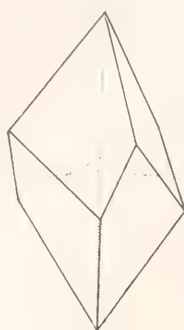
und Dolomit (bei letzterem lassen auch die gänzlich unsymmetrischen Aetzfiguren auf den Flächen des Spaltungsrhomboeders $+R$ die Zugehörigkeit zu dieser Klasse erkennen)

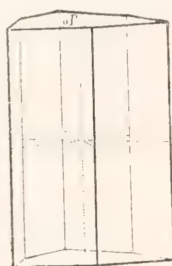
23. Trigonal-trapezoedrische (tra-

pezoedrisch-tetartoedrische) Klasse. In dieser wichtigen, mit Enantiomorphie verbundenen Klasse, deren Hauptvertreter der Quarz ist, erscheinen infolge der gleichzeitigen Wirkung des Gesetzes der trapezoedrischen und der rhomboedrischen Hemiedrie als allgemeinste Formen die positiven oder negativen, rechten oder linken trigonalen Trapezoeder $+\frac{mPn}{4}r\,\{ki\bar{h}l\}$ (Fig. 55), $+\frac{mPn}{4}l\,\{hi\bar{k}l\}$ (Fig. 56), $-\frac{mPn}{4}r$ $\{\bar{i}h\bar{k}l\}$, $-\frac{mPn}{4}l\,\{ik\bar{h}l\}$, umschlossen von 6 Trapezoiden, mit 6 gleichen Pol- und 6 abwechselnd gleichen, auf- und absteigenden Randkanten. Die derselben dihexagonalen Pyramide entsprechenden (positiven bezw. negativen) rechten und linken Trapezoëder sind enantiomorph, die (rechten bezw. linken) positiven und negativen nur stellungsverschieden. Die Hauptachse ist hier eine dreizählige Deckachse, die Nebenachsen sind zweizählige Deckachsen. Die Deuteropyramiden zerfallen in 2, von 6 gleichschenkligen Dreiecken umschlossene trigonale Pyramiden, eine rechte $\frac{mP2}{4}r\,\{h.h.2\bar{h}.l\}$ und eine linke $\frac{mP2}{4}l\,\{2h.\bar{h}.\bar{h}.l\}$, deren einzelne Flächen rechts oder links vom positiven Dodekanten liegen. Die Protopyramiden liefern je 2 Rhomboeder $\pm mR$, die dihexagonalen Prismen je 2 — ein rechtes und ein linkes — ditrigonale Prismen $\frac{\infty Pn}{4}r\,\{kih0\}$ und $\frac{\infty Pn}{4}l\,\{hi\bar{k}0\}$ — Figur 57 zeigt ein rechtes —, das Deuteroprisma, entsprechend den Deuteropyramiden, endlich 2 trigonale Prismen $\frac{\infty P2}{4}rl\{11\bar{2}0\}\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. Nur das Protoprisma und die Basis bleiben äußerlich unverändert.

Die Quarzkristalle weisen oft die Kombination $\infty R\,(=\infty P).+R.-R$ in scheinbar holoedrischer ($\infty P.P$ entsprechender) Entwickelung auf, doch ist auch häufig $+R$ stärker entwickelt als $-R$, und die Flächen des ersteren sind wohl glänzend, die des letzteren matt. Ferner ist durch die Aetzfiguren $+R$ leicht von $-R$ zu unterscheiden (vgl. S. 1090). Formenreichere Kombinationen mit $\frac{2P2}{4}rl=\{11\bar{2}1\}\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ und $+\frac{6P^{6}/_{5}}{4}rl$ $=\{51\bar{6}1\}\{6\bar{1}\bar{5}1\}$ lassen die beiden Arten von Kristallen, rechte und linke, erkennen. Die rechten (Fig 58) zeigen außer $\infty R(m)$, $+R(r)$ und $-R(r_{,})$: $\frac{2P2}{4}r\,(s)$ und $+\frac{6P^{6}/_{5}}{4}r$ (x), s und x rechts von $+R$ liegend, die linken (Fig. 59), den rechten spiegelbildlich gleich: $\frac{2P2}{4}l$ und $+\frac{6P^{6}/_{5}}{4}l$, s und x links von $+R$ liegend. Die Flächen s sind oft nach der Kombinationskante mit $+R$ gestreift. Die rechten Kristalle drehen die Polarisationsebene des (in der Richtung der Hauptachse durchgehenden) polarisierten Lichtes nach rechts, die linken nach links.


Fig. 55.


Fig. 56.


Fig. 57.

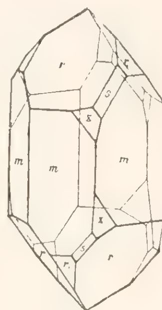
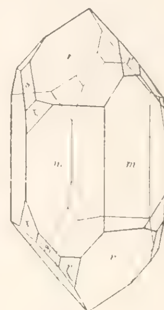


Fig. 58.


Fig. 59.

24. Trigonal-pyramidale (ogdoedrische) Klasse. Unterliegen die Formen der trigonal-bipyramidalen Klasse (21) der Hemimorphie nach der Hauptachse, so gehen sie in diese letzte Klasse des hexagonalen Systems über. Dabei liefern die verschiedenen trigonalen Pyramiden je 2 offene Pyramiden der betreffenden Stellung, welche als einziges Symmetrieelement nur noch die dreizählige Deckachse besitzen als das mindeste Maß von Symmetrie, welches zur Zugehörigkeit zum hexagonalen System erforderlich ist. Weil hier eine dihexagonale Pyramide in acht voneinander unabhängige offene trigonale Pyramiden dritter Art zerfällt, wird diese Klasse als ogdoedrische bezeichnet. Während die trigonalen Prismen äußerlich denen der Klasse 21 entsprechen, zerfällt die Basis in eine obere und eine untere

Fläche. Diese, wie die vorige mit Enantiomorphie verbundene Klasse steht insofern in vollkommenstem Gegensatz zur holoedrisch-hexagonalen Klasse, als bei ihr allein alle Formen von den entsprechenden holoedrischen geometrisch abweichen. Ein Beispiel liefert Natriumperjodat, $NaJO_4 . 3H_2O$, mit zweierlei, wie bei Quarz rechts- bezw. linksdrehenden Kristallen.

5d) Rhombisches System. 25. Rhombisch-bipyramidale (rhombisch-holoedrische) Klasse. Die Grundform (Fig. 60) ist eine rhombische, von 8 ungleichseitigen Dreiecken umschlossene Pyramide (bezw. Bipyramide) mit 8, zu je 4 gleichen Pol- und 4 Randkanten, 2 Polecken und 4 Randecken. Die Polecken werden durch die Vertikalachse c, je 2 gegenüberliegende Randecken durch die kürzere (bei gewöhnlicher Aufstellung nach vorn gerichtete) Brachydiagonale a und durch die längere Makrodiagonale b verbunden. Das Achsenverhältnis a:b:c = a:1:c wird aus der Größe zweier Kantenwinkel berechnet. Die Grundform erhält das Symbol a:b:c = P{111}. Wie allen Formen dieser Klasse kommen ihr außer dem Zentrum der Symmetrie 3, durch je 2 Achsen gehende Symmetrieebenen und ebensoviele, jenen Achsen entsprechende zweizählige Deckachsen zu. An P schließt sich zunächst (wie im quadratischen System) die Reihe der Protopyramiden a:b:mc = mP{hhl} an. Von diesen lassen sich weiter die Brachy- und Makropyramiden ableiten, bei welchen a oder b n mal verlängert erscheint; demnach na:b:mc = m$\breve{P}$n {khl} und a:nb:mc = m$\bar{P}$n {hkl}, wobei h > k.[1]) Zu diesen geschlossenen, allgemeinsten Formen kommen als offene die entsprechenden vertikalen Prismen: Protoprisma ∞P{110}, Brachyprismen ∞$\breve{P}$n {kh0} und Makroprismen ∞$\bar{P}$n{hk0}, ferner die horizontalen rhombischen Prismen oder Domen: Brachydomen, deren Flächen der Brachydiagonale parallel gehen, ∞a:b:mc = m$\breve{P}$∞ {0hl} und Makrodomen mit zur Makrodiagonale parallelen Flächen, a:∞b:mc = m$\bar{P}$∞{h0l}. Endlich 3 Flächenpaare,

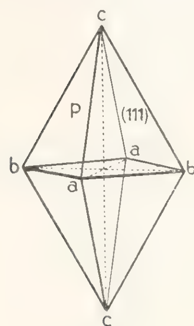
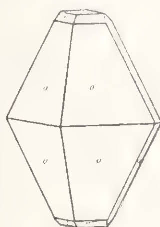


Fig. 60.

[1]) Das über P gesetzte Zeichen ˘ oder ¯ deutet an, daß sich der hinter P befindliche Koeffizient auf die kürzere Achse a oder auf die längere b bezieht.

parallel zu den Achsenebenen: das Brachypinakoid ∞a:b:∞c = ∞$\breve{P}$∞ {010}, das Makropinakoid a:∞b:∞c = ∞$\bar{P}$∞ {100} und die Basis ∞a:∞b:c = 0P{001}. Ausgezeichnete Beispiele sind Schwefel (Fig. 61), Baryt (Fig. 62), Aragonit (Fig. 63), Topas (Fig. 64).


Fig. 61.

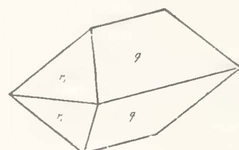
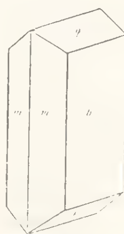

Fig. 62.

Fig. 61.
o = P{111} n = 1/3P {113}
c = 0P{001} q = $\breve{P}$∞ {011}.
Fig. 62. q = $\breve{P}$∞ {011} r, = 1/2 $\bar{P}$∞ {102}.


Fig. 63.

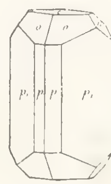

Fig. 64.

Fig. 63.
b = ∞$\breve{P}$∞ {010} m = ∞P{110} q = $\breve{P}$∞ {011}.
Fig. 64.
p, = ∞$\breve{P}$2 {120} p = ∞P {110}
o = P{111} n = 2$\breve{P}$∞ {021}
c = 0P{001}.

26. Rhombisch-pyramidale (rhombisch-hemimorphe) Klasse. Die Hemimorphie nach einer der 3 kristallographischen Achsen, welche man dabei allgemein zur Vertikalachse c wählt, bewirkt den Zerfall der rhombischen Pyramiden in je eine obere (o) und eine untere (u) offene Pyramide. Diese besitzen noch die beiden, durch c gehenden Symmetrieebenen; auch ist c noch eine zweizählige Deckachse. Die Domen liefern je 2 obere und 2 untere Flächen als selbständige Formen, die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche, während die Prismen, das Brachy- und das Makropinakoid äußerlich unverändert bleiben. Ein Beispiel bildet Kieselzinkerz, dessen Kristalle (Fig. 65) oben die Basis und Domenflächen, unten die (offene) Brachypyramide 2$\breve{P}$2 aufweisen (die Flächen des Brachypinakoids

liefern Aetzfiguren, welche, der Hemimorphie entsprechend, nach oben und unten verschieden gestaltet sind).

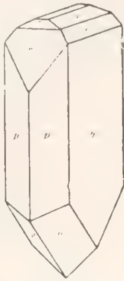


Fig. 65.

b = ∞P̆∞ {010} p = ∞P {110}
r, = 3P∞o {301} r = P̄∞o {101}
q = P̆∞o {011} q, = 3P̆∞o {031}
o = 2P̆2u {12̄1}.

27. Rhombisch-bisphenoidische (rhombisch-hemiedrische) Klasse. Indem die in den abwechselnden Oktanten gelegenen Flächen der verschiedenen rhombischen Pyramiden bleiben bezw. verschwinden, gehen letztere in je 2 unregelmäßige Tetraeder, rhombische Sphenoide (oder Bisphenoide) über, welche von 4 ungleichseitigen Dreiecken umschlossen werden und enantiomorph sind: im allgemeinen {hkl} und {hkl}. Sie besitzen keine Symmetrieebene mehr und kein Zentrum der Symmetrie, wohl aber noch die 3 zweizähligen Deckachsen. Alle anderen Formen gleichen äußerlich den holoedrischen (Klasse 25). Beispiel: Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, hauptsächlich mit ∞P, $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$.

5e) Monoklines System. 28. Prismatische (monoklin-holoedrische) Klasse. Zu kristallographischen Achsen wählt man 2, innerhalb der einzigen hier vorhandenen Symmetrieebene gelegene Kanten (Vertikalachse c und Klinodiagonale a), welche sich unter einem schiefen Winkel β schneiden, als dritte die zu beiden (bezw. zur Symmetrieebene) senkrechte zweizählige Deckachse (Orthodiagonale b). a, b und c sind ungleichwertig und verschieden lang; die Ermittlung des Achsenverhältnisses erfordert hier die Messung dreier unabhängiger Kantenwinkel. Durch die 3 Achsenebenen wird der Raum in 8 Teile geteilt, von denen nur mehr je 4 gleichartig sind. Die allgemeinste Form wird demnach nur von 4, zu je 2 parallelen Flächen gebildet und stellt ein (offenes) schiefwinkliges Prisma (mit Zentrum der Symmetrie) dar. Ein solches wird nach Naumann als Hemipyramide bezeichnet, und zwar je nach der Lage der Flächen in den Oktanten mit spitzem oder mit stumpfem <β als positive oder negative. Bei der gewöhnlichen Aufstellung (die Achse a nach vorn herab geneigt) liegen deshalb die Flächen einer positiven Hemipyramide vorn unten und hinten oben, die einer negativen vorn oben und hinten unten. Die Grundform (Fig. 66) ist (a:b:c′) (a:b:c), +P. —P, {111} {111}; beide, im übrigen voneinander unabhängige, Hemipyramiden bilden daher eine scheinbar einfache, monokline oder klinorhombische Pyramide.

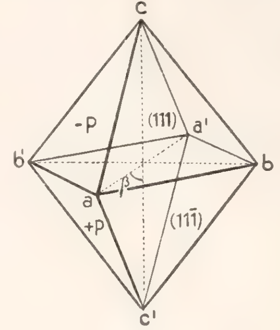


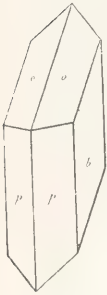
Fig. 66.

Analog wie im rhombischen System unterscheidet man bei den Hemipyramiden eine Proto-, Klino- und Orthoreihe: (a:b:mc′) (a:b:mc), ±mP, {hhl̄} {hhl}; (na:b:mc′) (na:b:mc), ± mꝐn, {khl̄} {khl}; (a:nb:mc′) (a:nb:mc), ±mꝐn, {hkl̄} {hkl}; wo h > k, indes a ≷ b.[1]) Den Hemipyramiden entsprechen die vertikalen Prismen: Protoprisma ∞P {110}, Klinoprismen ∞Ꝑn {kh0} und Orthoprismen ∞Ꝑn {hk0}. Die Klinodomen mit 4, zur Achse a parallelen Flächen: ∞a:b:mc, mꝐ∞, {0hl} unterscheiden sich, ebenso wie die Prismen, nicht wesentlich von den Hemipyramiden, weil a und c unter den innerhalb der Symmetrieebene gelegenen Kanten beliebig gewählt werden können. Alle übrigen Formen besitzen nur je 2 parallele Flächen: es sind die positiven und negativen Ortho-Hemidomen (a:∞b:mc′) (a:∞b:mc), ± mꝐ∞, {h0l̄} {h0l}, das Klinopinakoid ∞a:b:∞c, ∞Ꝑ∞, {010}, das Orthopinakoid a:∞b:∞c, ∞Ꝑ∞, {100} und die Basis ∞a:∞b:c, 0P, {001}. Zahlreiche wichtige Mineralien, wie Gips (Fig. 67), Orthoklas (Fig. 68), Augit (Fig. 69), Hornblende, Epidot, liefern Beispiele für diese Klasse.

29. Sphenoidische (monoklin-hemimorphe) Klasse. Hemimorphie nach der Orthodiagonale (als der einzigen ausgezeichneten Richtung monokliner Kristalle) führt zu zwei enantiomorphen Modifikationen, je nachdem die rechts (r) oder links (l) liegenden, die b-Achse schneidenden Flächen bleiben, während die anderen verschwinden bezw.

[1]) Der durch P gezogene schiefe oder horizontale Strich deutet an, daß sich der hinter P befindliche Koeffizient auf die geneigte Achse a oder auf die horizontale b bezieht.

von jenen unabhängig werden. Die allgemeinste Form besteht deshalb nur aus 2, auf derselben Seite der Achsenebene ac



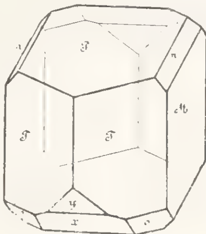




Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.

Fig. 67.
b = ∞Ꝑ∞ {010} p = ∞P {110} o = — P {111}.

Fig. 68.
P = 0P {001} M = ∞Ꝑ∞ {010}
T = ∞P {110} x = + Ꝑ∞ {10$\bar{1}$}
y = + 2Ꝑ∞ {$\bar{2}$01} o = +P {111}
n = 2Ꝑ∞ {021}.

Fig. 69.
a = ∞Ꝑ∞ {100} p = ∞P {110}
b = ∞Ꝑ∞ {010} o = + P {111}.

gelegenen und gegen diese gleichgeneigten Flächen (nach v. Fedorow als Sphenoid bezeichnet). Symmetrielement ist nur mehr die zweizählige Deckachse b. Alle Formen, deren Flächen dieser Achse parallel gehen, sind den entsprechenden der vorigen Klasse geometrisch gleich. Beispiele: Lithiumsulfat, $Li_2SO_4 . H_2O$, dessen Kristalle in zwei enantiomorphen Kombinationen auftreten; ähnlich Rechts- und Linksweinsäure (Figur 70 stellt einen Kristall der ersteren dar);

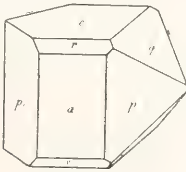


Fig. 70.
a = ∞Ꝑ∞ {100} c = 0P {001}
r — Ꝑ∞ {101} ϱ = + Ꝑ∞ {10$\bar{1}$}
p = $\frac{\infty P}{2}$ r {110} p, = $\frac{\infty P}{2}$ l {1$\bar{1}$0}
q = $\frac{Ꝑ\infty}{2}$ r {011}.

Rohrzucker, nur in einer Modifikation erscheinend mit ∞Ꝑ∞, 0P, +Ꝑ∞, —P und Ꝑ∞ nur links, ∞P hingegen rechts und links, doch beiderseitig mit verschiedenen Aetzfiguren, wodurch der hemimorphe Charakter gleichfalls deutlich hervortritt.

30. Domatische (monoklin-hemiedrische) Klasse. Eine hemiedrische Ausbildung monokliner Formen ist in der Weise möglich, daß die Hemipyramiden, Klinodomen und Prismen nur mit je 2 Flächen erscheinen, die, zu beiden Seiten der Symmetrieebene gelegen, sich in einer Kante innerhalb dieser Ebene schneiden. Eine derartige (nach v. Fedorow als Doma bezeichnete) Form erscheint in zwei, äußerlich nur durch ihre Stellung verschiedenen Modifikationen, indem die eine gegen die andere um die b-Achse, welche keine zweizählige Deckachse mehr ist, um 180° gedreht ist. Kein Zentrum der Symmetrie. Alle Formen, deren Flächen der Orthodiagonale parallel liegen, liefern je 2 voneinander unabhängige Flächen; nur das Klinopinakoid stimmt in dieser Klasse äußerlich mit dem holoedrischen überein. Hierhin gehört der Skolezit, auf dessen vorn gelegenen Flächen des Prismas ∞P andere Aetzeindrücke erscheinen, als auf den die Gegenform darstellenden hinteren Flächen dieser Form.

5f) Triklines System. 31. Pinakoidale (triklin-holoedrische) Klasse. Jede Form besteht nur aus 2 parallelen Flächen, und sämtliche Formen sind dabei insofern gleichwertig, als eine jede als allgemeinste Form betrachtet werden kann. Da es weder Flächen noch Kanten bezw. Zonen von ausgezeichneter Lage gibt, so kann man irgend drei Kantenrichtungen als kristallographische Achsen wählen, welche man, analog mit dem rhombischen System, als Brachydiagonale a, Makrodiagonale b und Vertikalachse c bezeichnet. Alle drei Achsen sind verschieden lang und schneiden sich schiefwinklig, wobei b : c = α, a : c = β, a : b = γ, gelegen im vorderen, oberen, rechten Oktanten. Zur Bestimmung des Achsenverhältnisses und der Achsenwinkel ist die Messung von 5 voneinander unabhängigen Kantenwinkeln erforderlich. Nur je 2 gegenüberliegende Oktanten sind noch gleichwertig. Die Namen und Symbole der Formen nach Naumann schließen sich an die des rhombischen Systems an (v. Fedorow bezeichnet alle triklin-holoedrischen Formen als Pinakoide), doch besteht natürlich eine (achtflächige) scheinbare trikline Pyramide aus vier voneinander ganz unabhängigen Flächenpaaren oder Tetartopyramiden. Die Grundform P (Fig. 71) stellt demnach eine Kombination folgender Tetartopyramiden dar: (a:b:c)P' {111}, (a:b':c) 'P {1$\bar{1}$1}, (a:b:c') P,{11$\bar{1}$}, (a:b':c') ,P{1$\bar{1}\bar{1}$}. Nur die Wahl der Achsen ist hier die Ursache, warum die verschiedenen Flächen die 3 Achsen

jedesmal in der gleichen (einfachen) Entfernung vom Achsenmittelpunkt schneiden, sich deshalb zu einer vollständigen triklinen Pyramide ergänzen. Außer dem Zentrum der Symmetrie ist in dieser Klasse kein weiteres Symmetrieelement vorhanden. Aehnlich wie bei der Grundform gestaltet sich die Bezeichnung der Brachy- und der Makrotetartopyramiden. Die der Vertikalachse parallelen Flächen liefern (von vorn betrachtet) rechte und linke Hemiprismen (der Proto-, Brachy- oder Makroreihe), die der Achse b parallelen obere oder untere Hemimakrodomen, endlich die der Achse a parallelen obere rechte oder linke Hemibrachydomen. Die 3 Pinakoide endlich entsprechen den gleichnamigen rhombischen. Ausgezeichnete Beispiele liefern Albit (Fig. 72), Axinit, Kupfervitriol.

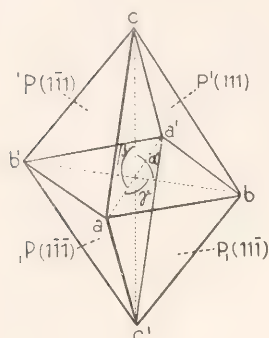


Fig. 71.

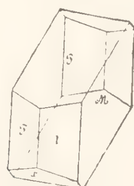


Fig. 72.

P - oP {001} M ∞P̆∞ {010}
T ∞'P {110} l ∞P' {110}
x ,P, ∞ {101}.

32. Asymmetrische (triklin-hemiedrische) Klasse. Jede Form resp. jedes Flächenpaar der vorigen Klasse zerfällt in 2 voneinander unabhängige Flächen, jede einzelne Fläche stellt also eine selbständige Form dar. Demnach sind alle Oktanten ungleichwertig, und es fehlt jedes Symmetrieelement, die Anordnung der Flächen gehorcht nur mehr dem Zonengesetz. Treten 2 parallele Flächen zugleich auf, so unterscheiden sie sich durch ihr physikalisches Verhalten (Wachstumserscheinungen, Aetzfiguren), auch wohl durch ihre Ausdehnung. Man kann die einzelnen Formen in ähnlicher Weise bezeichnen, wie die entsprechenden der vorigen Klasse, doch muß man dabei für die übliche Aufstellung eines Kristalls hinzufügen, ob es sich um eine vorn oder hinten, bezw. eine rechts oder links, oben oder unten gelegene Fläche handelt. Besonders zweckmäßig sind hier die Millerschen Symbole, weil sie jede einzelne Fläche zu bezeichnen gestatten. Als Beispiele kennt man bis jetzt nur künstlich dargestellte Kristalle, so von Calciumthiosulfat, $CaS_2O_3.6H_2O$, saurem Strontiumtartrat, $Sr(C_4H_5O_6)_2.5H_2O$, Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$.

6. **Zwillingskristalle.** Häufig beobachtet man eine Verbindung mehrerer Kristalle gleicher Art in paralleler Lage; dieselben stellen dann im Grunde genommen nur ein einziges Individuum dar. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man als Zwillingskristalle solche Gebilde, welche man als eine gesetzmäßige Verwachsung zweier gleichartiger Kristalle in nicht paralleler Stellung betrachten kann. Die Bildung eines Zwillingskristalls geschieht aber nicht etwa in der Weise, daß sich zwei schon fertige Kristalle zu einem Doppelindividuum vereinigen, sondern es schreitet dabei das Wachstum eines Kristalles von einem Punkte bezw. einer (ebenen oder unebenen) Grenzfläche aus nach beiden Seiten ungleichsinnig fort, jedoch so, daß sich die beiden, einzeln homogenen Teile in einer gesetzmäßigen, kristallonomisch definierbaren Stellung zueinander befinden (über nachträgliche Zwillingsbildung durch Umlagerung infolge Gleitung oder Temperaturwechsel s. unten). Eine solche gesetzmäßige Orientierung hängt im allgemeinen davon ab, daß gewisse, wenigstens je zwei kristallonomische Elemente beider Individuen — Kristallflächen oder Kanten bezw. Zonenachsen — gleiche Lage haben. Weitaus am häufigsten herrscht dabei die hier zunächst zu besprechende Regel, daß gleichartige Elemente beider Kristalle parallel gehen, und zwar nicht nur zwei, sondern entweder 1. alle innerhalb einer bestimmten Fläche F liegenden Kanten oder 2. alle innerhalb einer Zone ζ liegenden Flächen.

1. Die erstgenannte gegenseitige Lage zweier Kristalle kann auf die Weise erreicht werden, daß sie zu einer, bei beiden parallel gerichteten Kristallfläche F symmetrisch, d. h. nach jener Fläche spiegelbildlich zueinander gestellt werden (Spiegelung), oder daß der eine Kristall gegen den anderen um die Normale N zu dieser Fläche um 180° gedreht wird (Hemitropie). Doch sind nicht für jede Art der Zwillingsbildung nach 1 beide Methoden zugleich zulässig, wie sich ergibt, wenn man im einzelnen die Anwendung auf Kristalle mit oder ohne Zentrum der Symmetrie (zentrische und azentrische Kristalle) macht. Man gelangt so unter der Bedingung, daß eine gleich-

artige Kristallfläche F beider Individuen a und b parallel gerichtet ist, zu folgenden drei Möglichkeiten:

α) Kristall b ist hemitrop gegen a um die Normale N. Die gleiche Stellung von b wird erreicht durch Spiegelung von a nach F (gilt für zentrische Kristalle).

β) b ist hemitrop gegen a um N, aber nicht spiegelbildlich dazu nach F (gilt für azentrische Kristalle).

γ) b ist spiegelbildlich zu a nach F, aber nicht hemitrop dazu nach N (gilt ebenfalls für azentrische Kristalle).

N entspricht im allgemeinen keiner möglichen Kante, kann aber, was allerdings nur selten zutrifft, einer solchen parallel gehen. Dann würden a und b außer F eine Zonenachse ζ und alle darin liegenden Flächen parallel haben, es läge sowohl Fall 1 wie 2 vor. Nimmt man hingegen an, daß im Falle 2 die zur gemeinsamen Zonenachse ζ normale Ebene E keine kristallonomische Fläche darstelle, so ergibt sich hieraus für die hier befolgte Einteilung keine Schwierigkeit.

2. Sollen alle Flächen einer Zone ζ bei a und b parallel sein, so kann die Stellung von b zu a durch Hemitropie um die Achse jener Zone oder auch durch Spiegelung nach der zu ihr senkrechten (hier nicht kristallonomischen) Ebene E erreicht werden; doch gibt es auch hier wiederum Fälle, wo nur die eine oder die andere Methode zulässig ist. Man gelangt so unter der Voraussetzung, daß eine gleichartige Zone ζ beider Individuen a und b parallel ist, zu folgenden weiteren Möglichkeiten:

α) Kristall b ist hemitrop gegen a um die Zonenachse ζ. Die gleiche Stellung von b wird erreicht durch Spiegelung von a nach E (zentrische Kristalle).

β) b ist hemitrop gegen a um ζ, indes nicht spiegelbildlich zu a nach E (azentrische Kristalle).

γ) b ist spiegelbildlich zu a nach E, aber nicht hemitrop dazu nach ζ (azentrische Kristalle).

In manchen Fällen können hierhin gehörige Zwillinge auf zweierlei Art gedeutet werden. So, wenn bei 1α F auf einer Symmetrieebene senkrecht steht, damit also eine kristallonomische Kante(ζ) bildet. Dann tritt gleichzeitig Fall 2α ein, wobei E (normal zu ζ) keine kristallonomische Fläche zu sein braucht (z. B. bei den sogenannten Karlsbader Orthoklaszwillingen, zu deuten nach 1α mit F = ∞P∞, oder nach 2α mit ζ = Achse c). Wäre hingegen E ebenfalls kristallonomisch, so würde sie für 1α eine zweite Fläche F darstellen, wie man denn z. B. Zwillinge zentrisch-regulärer Kristalle mit F = O auch als solche nach 2O2 auffassen kann (die Flächen von O werden von den gewöhnlichen Symmetrieebenen senkrecht in Kanten getroffen, auf welchen die Flächen von 2O2 senkrecht stehen).

Eine Ebene F oder E, nach welcher a und b symmetrisch liegen, bezeichnet man als Zwillingsebene. Eine Symmetrieebene kann nicht Zwillingsebene sein, weil dies nur zur parallelen Stellung beider Individuen führen würde. Die Normale N und die Zonenachse ζ werden, falls nach ihnen Hemitropie stattfindet, Zwillingsachse genannt. Die Zwillingsebenen F sind im allgemeinen häufige Kristallflächen und haben meist einfache Indizes. Entsprechendes gilt auch von den als Zwillingsachsen ζ fungierenden Zonenachsen (über die Ableitung von Zonensymbolen vgl. S. 1117).

Die zu einem Zwilling verbundenen Kristalle können ziemlich gleich groß oder von sehr verschiedener Größe, dabei fast vollständig oder nur zum Teil ausgebildet sein. Auch kann der eine Kristall den anderen in Form einer von parallelen Ebenen begrenzten Platte oder dünnen Lamelle umschließen, ja solche Platten oder Lamellen können wiederholt und in größerer Zahl in ersteren eingeschaltet sein, also mit Teilen desselben abwechseln (wiederholte Zwillingsbildung). Die Grenze beider Individuen wird entweder von der Zwillingsebene (welche dann gleichzeitig die sogenannte Zusammensetzungsfläche ist) gebildet, oder beide berühren sich in einer anderen, manchmal auf der Zwillingsfläche senkrechten Ebene, oder endlich auch in keiner ebenen, sondern einer völlig unebenen Fläche, wie es denn überhaupt bei der Zwillingsbildung wesentlich nur auf die gegenseitige Stellung der beiden Individuen ankommt. Man unterscheidet ferner sogenannte Juxtapositions- und Penetrationszwillinge. Bei den ersteren erscheinen die beiden Individuen gewöhnlich in der zur (meist ebenen) Zusammensetzungsfläche senkrechten Richtung verkürzt, bei den letzteren durchkreuzen oder durchdringen sich gleichsam die beiden verbundenen Kristalle. Sind mehr als zwei Individuen in nicht paralleler Stellung, aber zu je zweien stets nach demselben Gesetze verbunden, so spricht man von einem Drilling, Vierling usw.

Ergänzungszwillinge. Mimetische Kristalle. Häufig verbinden sich 2, einer Hemiedrie oder Tetartoedrie unterworfene oder 2 hemimorphe Kristalle so zu einem Zwilling, daß ihre kristallographischen Achsen parallel gerichtet sind und beide nach einer Fläche symmetrisch liegen, welche in der betreffenden holoedrischen bezw. einer höher symmetrischen hemiedrischen Klasse eine Symmetrieebene

war, hier aber infolge der teilflächigen Ausbildung diesen Charakter verloren hatte; solche Zwillinge bezeichnet man auch als Ergänzungszwillinge, weil sich in ihnen gleichsam (aber nicht in Wirklichkeit) teilflächige Hälftgestalten wieder zu vollflächigen ergänzen. Ein solcher Zwilling, als Durchwachsungszwilling und einheitlich gedacht, würde wieder eine höhere Symmetrie (Holoedrie oder Hemiedrie) aufweisen, da jene Zwillingsebene für den Komplex nunmehr zur Symmetrieebene geworden wäre. Ergänzungszwillinge beobachtet man z. B. bei Pyrit (pentagondodekaedrisch), Scheelit (tetragonal-pyramidal-hemiedrisch), Kieselzinkerz (rhombisch-hemimorph), Dolomit (rhomboedrisch-tetartoedrisch), Zinnwaldit (monoklin-hemimorph). Hier zeigt sich also gewissermaßen ein Bestreben, durch Zwillingsverwachsung die durch die hemiedrische, tetartoedrische oder hemimorphe Ausbildung verloren gegangene Symmetrie wieder herzustellen. — Auch in vielen anderen Fällen gibt sich in der Zwillingsbildung, ohne daß Ergänzungszwillinge vorliegen, ein ähnliches Bestreben zu erkennen, wenn nämlich durch die betreffende Verwachsung und Penetration die Symmetrie eines höher symmetrischen Systems, als welchem die Einzelkristalle angehören, äußerlich mehr oder weniger erreicht wird. Unterstützt wird die Erreichung einer solchen Scheinsymmetrie durch den Umstand, daß häufig die Einzelkristalle schon an sich Winkelwerte aufweisen, welche denen eines höher symmetrischen Systems nahekommen, so wenn z. B. der Winkel des rhombischen Prismas nahezu 90° oder 120° beträgt. Ist eine solche Annäherung eine große, so entstehen wohl durch mehrfache Zwillingsbildung nach demselben Gesetze kompliziert gebaute sogenannte Kristallstöcke oder Sammelindividuen, welche wegen der auffallenden Nachahmung einer höheren Symmetrie als mimetische Kristalle bezeichnet werden. Beispiele liefern die Kristalle von Boracit, Leucit und Perowskit, sämtlich anscheinend regulär, doch aus rhombischen Teilindividuen kompliziert aufgebaut. Solche mimetischen Kristalle gehen oft bei einer gewissen höheren Temperatur in das höher symmetrische System über, was insbesondere durch optische Prüfung erkannt wird (Boracit und Leucit werden beim Erhitzen einfachbrechend, also regulär, bei der Abkühlung wieder doppeltbrechend, rhombisch).

Beispiele von Zwillingsbildung, geordnet nach obiger Einteilung (S. 1111):

1 *a*) Reguläre oktaedrische Zwillinge, Zw.-Eb. O, bei Spinell und Magnetit (Fig. 73); pentagondodekaedrische mit $\left|\frac{\infty O2}{2}\right|$, Zw.-Eb. ∞O, bei Pyrit (Penetrations- und Ergänzungszwillinge des „eisernen Kreuzes“, Fig. 74); — quadratische mit ∞P, ∞P∞, P und P∞, Zw.-Eb. P∞, bei Zinnstein (Fig. 75) und Rutil (auch Drillinge bis

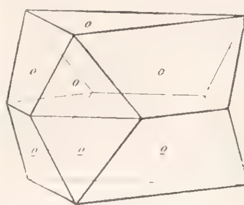
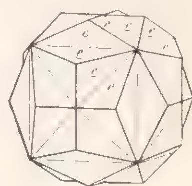


Fig. 73.


Fig. 74.

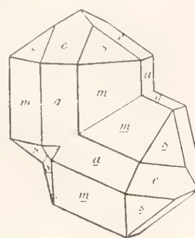


Fig. 75.

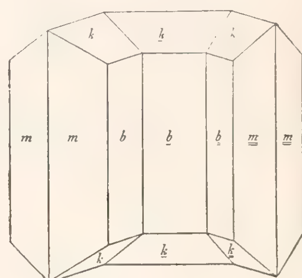


Fig. 76.

Fünflinge und Achtlinge; bei letzteren gruppieren sich 8 Kristalle von Rutil im geschlossenen Kreise, indem je 2 als Zwillingsebenen fungierende Flächen (101) und (01̄1) der Einzelkristalle einen Winkel von fast genau 45° einschließen); — rhombische Zwillinge häufig mit ∞P als Zw.-Eb., insbesondere bei solchen Kristallen, deren Prismenwinkel nahezu 90° beträgt (Bournonit) oder nahezu 120° (Aragonit, Strontianit, Witherit und Cerussit). Einen Drilling von Aragonit zeigt Figur 76. Als Durchwachsungszwillinge nähern sich die betreffenden Kristalle äußerlich noch mehr der Symmetrie des quadratischen bezw. hexagonalen Systems. Von hexagonalen Zwillingen sind hier besonders zu erwähnen diejenigen des Kalkspats mit Zw.-Eb. 0R (Fig. 77), — ½ R (Fig. 78), + R oder —2R.

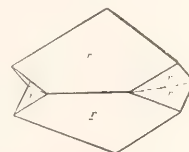


Fig. 77.

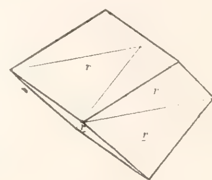


Fig. 78.

Im monoklinen System tritt sehr häufig ∞P̶∞ als Zw.-Eb. auf: Karlsbader Zwillinge des Orthoklas mit ∞P, ∞P̶∞, 0P, + P̶∞(x)

oder $+2\bar{P}\infty$, oft verwachsen mit $\infty\bar{P}\infty$ (Fig. 79), ferner solche von Augit mit ∞P, $\infty\bar{P}\infty$, $+P$, Hornblende mit ∞P, $\infty\bar{P}\infty$,

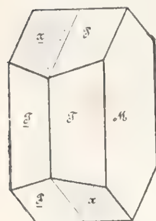


Fig. 79.

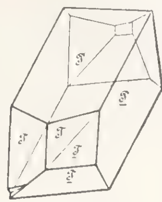


Fig. 80.

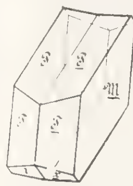


Fig. 81.

$0P$, $+P$; bei Orthoklas auch Zw.-Eb. $2\bar{P}\infty$ (Fig. 80) und $0P$ (Bavenoer und Manebacher Zwillinge). Im triklinen System ist wohl Zw.-Eb. das Brachypinakoid, so bei Albit in ähnlicher Kombination wie Orthoklas (Fig. 81).

1β) Zwillinge der regulär-tetraedrischen Zinkblende, bei welchen F eine Tetraederfläche ist, mit oft ungleich beschaffenen (glänzenden und matten) Flächen der beiden Tetraeder; an der Zwillingsgrenze stoßen solche matte und glänzende Flächen zusammen, a und b liegen also nicht symmetrisch nach F. Diesen Zwillingen entsprechen im quadratischen System die analog gebauten des sphenoidisch-hemiedrischen Kupferkieses mit $\pm\frac{P}{2}$ (Fig. 82).

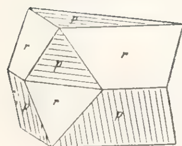


Fig. 82.

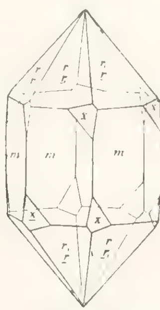


Fig. 83.

Als Beispiel im hexagonalen System lassen sich die sogenannten Dauphinéer-Quarzzwillinge (F = 0R) betrachten, bei denen 2 rechte oder 2 linke Kristalle (vgl. Fig. 58 u. 59) so miteinander verwachsen, daß der eine gegen den anderen um die Hauptachse (N) um 180° (oder auch 60°) gedreht ist (Figur 83 zeigt die Verwachsung zweier rechten Kristalle).

1γ) Hier liefern Beispiele die Zwillinge des Kupferkieses nach $P\infty$ (101), wo beide Individuen nach (101) symmetrisch liegen, ohne daß ihre gegenseitige Stellung durch Hemitropie um die zu dieser Fläche Normale N erhalten werden kann. Weiterhin die sogenannten brasilianischen Quarzzwillinge (Fig. 84): ein rechtes und ein linkes Individuum stehen symmetrisch zueinander nach F = $\infty P2$, können aber, da sie enantiomorph, also wesentlich verschieden sind, durch keine Drehung in parallele Stellung gebracht werden. Hierhin gehören auch die monoklin-hemiedrischen (domatischen) Skolezitzwillinge, bei welchen F = $\infty\bar{P}\infty$ ist.

2α) Der trikline Periklin, eine Varietät des Albits (vgl. Fig. 72) in nach der Makrodiagonale gestreckten Kristallen mit Basis (P), Hemimakrodoma (x), Prisma (T und l) und Brachypinakoid (M) zeigt sehr gewöhnlich Zwillingsbildung mit Hemitropie nach der Zonenachse ζ der beiden erstgenannten Formen bezw. nach der Makrodiagonale, wobei die Individuen a und b zugleich nach der zu ζ senkrechten, nichtkristallonomischen Ebene E zueinander symmetrisch liegen. Hierdurch entsteht auf dem Brachypinakoid eine stumpfe ein- bezw. ausspringende Zwillingskante (Fig. 85, wo o = $P_{,}$).

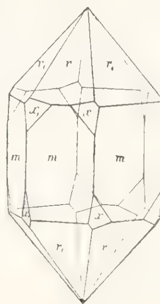


Fig. 84.

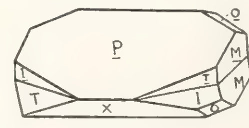


Fig. 85.

2β) Zwillinge dieser Art beobachtet man am monoklin-hemimorphen Rohrzucker, indem zwei gleichartige Individuen a und b in der Weise verwachsen, daß b gegen a um die Vertikalachse bezw. die betreffende Zonenachse ζ um 180° gedreht ist. Dabei ist eine spiegelbildlich gleiche Stellung nach E schon deshalb ausgeschlossen, weil eine solche in dieser enantiomorphen Klasse zu ungleichen Individuen a und b (einem rechten und einem linken) führen würde.

2γ) Die bei 1γ aufgeführten Kupferkieszwillinge können auch als Verwachsungen nach diesem Modus aufgefaßt werden, indem beide Individuen nach der zur Kante $(111):(1\bar{1}1)$ senkrechten (nicht kristallonomischen) Ebene symmetrisch liegen, nicht aber a zu b nach dieser Kante hemitrop ist.

Während in den bei weitem häufigsten, unter 1 und 2 aufgeführten Fällen von

Zwillingsbildung von beiden Individuen eine gleiche Fläche und alle darin liegenden gleichen Kanten oder eine gleiche Kante bezw. Zone und alle darin liegenden gleichen Flächen parallel gerichtet sind, sind auch Fälle denkbar und teilweise in der Natur verwirklicht, in denen neben einem bei a und b parallelen gleichartigen Elemente (Fläche oder Kante) nur einzelne gleiche oder auch ungleichartige Elemente beider Individuen parallele Lage besitzen. Solches ist der Fall, wenn neben einer gleichen, parallelen Fläche F nur je eine darin liegende gleiche Kante oder je eine derartige ungleiche Kante (ζ einerseits und ζ' andererseits) parallel laufen oder endlich, wenn zwei in F liegende ungleiche Kanten beider Individuen wechselweise parallel sind — ferner, wenn neben einer parallelen gleichartigen Kante bezw. Zone ζ zwei einzelne ungleiche Flächen (F einerseits und F′ andererseits) dieser Zone parallel gehen, oder wenn je zwei derartige Flächen von a und b wechselweise parallel gerichtet sind.

Als einzelne Beispiele einer derartigen Verwachsung seien erwähnt: die sogenannten Karlsbader Zwillinge der triklinen Feldspate, bei welchen das Brachypinakoid und die Vertikalachse beider Individuen parallel sind (a ist gegen b um die in (010) liegende Normale zur Vertikalachse um 180° gedreht); die (von Brögger beschriebenen) Zwillinge des Hydrargillits, bei welchen die Basisflächen beider Individuen parallel und je zwei darin liegende Kanten (001):(100) und (001):(110) wechselweise parallel sind; endlich die (von Baumhauer beobachteten) Zwillinge von Kryolith, wo beide Individuen die Zonenachse (001) : (110) gemeinsam haben, während (001) des einen zu (110) des anderen parallel geht.

Den Vorgang der Zwillingsbildung kann man sich im allgemeinen so denken, daß zunächst eine vorläufige Orientierung zweier, gleichsam den Keim des Zwillings bildenden Moleküle nach einer kristallonomischen Fläche oder einer Zonenachse stattfindet, worauf erst nach entsprechender Bewegung des einen Moleküls gegen das andere innerhalb jener Fläche oder um jene Zonenachse die definitive Fixierung bezw. Zwillingsbildung und von da aus das beiderseitige Weiterwachsen des Kristalles erfolgt. Umgekehrt kann aber auch eine nachträgliche Zwillingsbildung bezw. Umlagerung von Molekülen in Zwillingsstellung in einem schon fertigen, einfachen Kristall durch einseitig wirkenden Druck (sogenannte Gleitung) herbeigeführt werden (schönstes Beispiel: die künstlichen Kalkspatzwillinge nach $-\frac{1}{2}$R), welche Erscheinung indes an dieser Stelle nicht behandelt werden soll. Endlich gelingt es zuweilen auch, durch Erhitzen in einem einfachen Kristall Zwillingslamellen hervorzurufen oder, falls solche schon vorhanden sind, ihre Zahl zu vermehren. Eine solche Vermehrung von Lamellen tritt insbesondere beim Erhitzen mimetischer Kristalle (Boracit, Kaliumsulfat) ein; sie bildet dann den Uebergang zum faktischen Eintritt in die gleichsam erstrebte höhere Symmetrie.

7. **Gesetzmäßige Verwachsung verschiedenartiger Kristalle.** In ähnlicher Weise, wie sich gleichartige Kristalle gesetzmäßig zu Zwillingen verbinden, können auch ungleichartige in regelmäßiger Weise miteinander verwachsen, wenngleich diese Erscheinung nur an verhältnismäßig wenigen Körpern und im ganzen viel seltener beobachtet wird als die Zwillingsbildung. Bei einer solchen Verwachsung treten chemisch verschieden konstituierte Kristalle zusammen, welche sowohl derselben als auch ganz verschiedenen Kristallklassen angehören können. Die Gesetzmäßigkeit der gegenseitigen Lage beider Kristalle besteht darin, daß mindestens eine bestimmte Fläche des einen zu einer des anderen parallel liegt, und ebenso mindestens je eine in diesen Flächen gelegene Kante bei beiden parallel gerichtet ist (hierzu kommt häufig noch die nahezu parallele Lage gewisser weiterer Flächen oder Kanten). Doch kann auch bei gleicher Kristallklasse eine vollständige Parallelstellung beider Individuen nach den kristallographischen Achsen, im regulären System also auch nach den Flächen und Kanten stattfinden. Die Vorbedingungen des Eintretens einer regelmäßigen Verwachsung im einzelnen Falle sind noch nicht hinreichend erforscht, doch wird man annehmen müssen, daß eine gewisse Analogie im molekularen Bau von beiderlei Kristallen (d. i. in der Anordnung der Moleküle innerhalb gewisser Flächen bezw. nach gewissen Kanten und in der Wirkungsweise der zwischen den Molekülen tätigen Kräfte) die gesetzmäßige Verbindung derselben ermöglicht. Die verwachsenen Kristalle können, etwa bei der Ausscheidung aus derselben Lösung, gleichzeitig entstanden sein, oder es kann der eine, später gebildete, sich auf dem anderen, schon fertigen auflagern. So beobachtet man, daß ein Kristall der einen Art in den anderen wie eingesenkt erscheint oder ihn vollständig durchwächst, auch wohl gleichsam die Fortsetzung desselben bildet, oder daß beide in Form von Lamellen miteinander abwechseln, andererseits, daß die eine Substanz den Kristallen der anderen in einzelnen Individuen aufliegt oder dieselben in zusammenhängender, zuweilen nur sehr dünner Schicht überzieht. Mügge führt ca. 70 solcher Verwachsungen als sicher bestimmt auf, woran sich ebensoviele verschiedene Mineralien bezw. künstlich dar-

gestellte Stoffe beteiligen (indes ist die Zahl der *häufiger* zu beobachtenden Verwachsungen nur eine kleine). Gewisse Mineralien (Glimmer, Bleiglanz, Eisenglanz, Kalkspat, Kupferkies, Pyrit, Rutil, Augit, Hornblende) treten ziemlich oft in solcher Verwachsung auf, andere (Quarz, die Feldspate) nur vereinzelt, wieder andere gar nicht. Isomorphe Stoffe haben meist die Fähigkeit, mit derselben dritten Substanz in analoger Weise zu verwachsen. Einige der wichtigsten gesetzmäßigen Verwachsungen sind folgende:

a) *Fahlerz und Zinkblende.* Beide, tetraedrisch-hemiedrisch, kommen (bei Kapnik) so miteinander verwachsen vor, daß ihre kristallographischen Achsen parallel sind. Dabei sitzen die Blendekristalle so auf denen des Fahlerzes, daß die gleichnamigen Tetraeder beider gleichgerichtet sind, oder es trägt umgekehrt die Zinkblende zahlreiche Fahlerzkriställchen, wobei die kristallographischen Achsen beider zwar ebenfalls parallel liegen, indes das positive Tetraeder des Fahlerzes mit dem negativen der Zinkblende zusammenfällt.

b) *Kupferkies und Fahlerz.* Sehr verbreitet sind die mit Kupferkies meist zusammenhängend überzogenen Fahlerzkristalle. Der tetragonal-sphenoidisch-hemiedrische Kupferkies mit einem, dem regulären sehr nahestehenden Achsenverhältnis ($a : c = 1 : 0{,}9856$) und deshalb nahezu dem regulären System entsprechenden Winkeln ist dabei zum Fahlerz so orientiert, daß seine negativen Oktanten mit den positiven des Fahlerzes zusammenfallen. Hieraus ergeben sich für die Kupferkieskristalle drei Stellungen auf demselben Fahlerzkristall, je nachdem, auf welcher Würfelfläche des letzteren ihre Hauptachse senkrecht steht.

c) *Magnetit und Eisenglanz.* Bei den schönen Verwachsungen des regulär-holoedrischen Magnetits mit rhomboedrisch-hemiedrischem Eisenglanz von der Alp Lercheltiny im Binnental (Wallis) erscheinen die Oktaeder in der Stellung auf den nach der Basis tafelförmigen Kristallen des letzteren, daß ein Flächenpaar von O der genannten Fläche des Eisenglanzes parallel geht, während die zugehörigen Oktaederkanten wie die Zwischenachsen des Eisenglanzes (also normal zu den Kanten zwischen Basis und Rhomboeder) gerichtet sind. Hierbei sind zwei, zueinander hemitrope Stellungen der Magnetitoktaeder möglich, und es kommt vor, daß die hierdurch verschieden gerichteten Magnetitkristalle zu Zwillingen nach der Oktaederfläche zusammenstoßen und verwachsen; diese Zwillingsbildung ist also hier eine, durch die regelmäßige Verwachsung verursachte, sekundäre Erscheinung. Der Magnetit kann endlich von dem fortwachsenden Eisenglanz zum Teil wieder überdeckt werden. — In gleicher Stellung ist zuweilen Eisenglanz (oder Titaneisen) in die Oktaeder des (mit Magnetit isomorphen) Magnoferrits ($MgFe_2O_4$) eingelagert.

d) *Rutil mit Magnetit und Eisenglanz.* Gleichfalls auf der Alp Lercheltiny finden sich tafelig ausgebildete Oktaeder von Magnetit, in deren Tafelfläche Kriställchen des tetragonal-holoedrischen Rutils in drei Orientierungen so ein- und aufgewachsen sind, daß eine Fläche des Deuteroprismas parallel jener Oktaederfläche und die Hauptachse parallel einer Kante derselben ist. Besonders interessant sind aber die, im Tavetsch in schönster Ausbildung vorkommenden Verwachsungen von Rutil mit Eisenglanz (Fig. 86). Auf den Eisenglanztafeln mit 0R und +R erscheinen die meist nach der Hauptachse gestreckten Rutilkristalle der Kombination $\infty P3.P$ in der Stellung, daß eine Fläche des Deuteroprismas der Basis des Eisenglanzes parallel geht, während die Hauptachse parallel einer hexagonalen Zwischenachse des letzteren gerichtet zu sein scheint. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich jedoch, daß die Achse c des Rutils ein *wenig* (um 2° 11′) von jener Lage nach rechts oder links abweicht, weshalb je zwei, so einander entsprechende Rutilprismen einen Winkel von 4° 22′ miteinander einschließen. Daraus berechnet sich, daß hierbei je eine, zur Basis des Eisenglanzes senkrechte Fläche der Deuteropyramide $4P\infty$ des Rutils einer solchen des

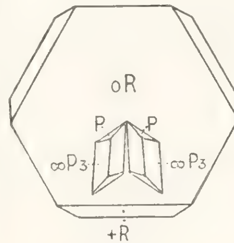


Fig. 86.


Fig. 87.

dihexagonalen Prismas $\infty P^8/_7$ des Eisenglanzes parallel liegen würde (beide Flächen wurden indes als Kristallflächen an diesen Mineralien noch nicht beobachtet). Im ganzen gibt es demnach sechs derartige Stellungen des Rutils, der bei reichlichem Auftreten prächtige sternförmige Gruppen auf den Tafeln des Eisenglanzes bilden kann. Je zwei unter 4° 22′ zueinander geneigte Rutilkristalle durchdringen auch häufig den Eisenglanz und treten auf *beiden* Seiten seiner Tafeln hervor; zugleich weisen sie gern mono-

klinen Habitus auf durch nur teilweise Ausbildung der Flächen von P (siehe die Figur) und liegen dann symmetrisch zur Halbierungslinie des von den beiden Hauptachsen gebildeten Winkels. Im Binnental kommen endlich auch regelmäßige Verwachsungen der beschriebenen Art vor, woran sich Eisenglanz, Magnetit und Rutil zugleich beteiligen.

e) Staurolith und Cyanit (Fig. 87). Die Verwachsung findet in der Weise statt, daß das Makropinakoid (M) des triklinen Cyanits parallel dem Brachypinakoid (b) des rhombischen Stauroliths liegt, außerdem gehen die beiden Vertikalachsen, wonach die Kristalle gestreckt sind, parallel. Beide Mineralien sind meist mit den genannten Flächen aneinander gewachsen, doch finden sich auch Kristalle, bei welchen das eine Mineral in der Richtung der c-Achse als Fortsetzung des anderen erscheint. Schönstes Vorkommen vom Monte Campione bei Faido (Tessin).

f) Augit und Hornblende, beide monoklin, kommen vielfach so miteinander verwachsen vor, daß auf den Augitkristallen Hornblendekriställchen aufsitzen, oder daß Hornblende einen Augitkristall umschließt. Dabei sind sowohl die Flächen des Klino- wie des Orthopinakoids bei beiden parallel gerichtet, also auch die Achsen c und b, und $+ P\infty$ des Augits ist in gleichem Sinne geneigt wie 0P der Hornblende.

g) Orthoklas und Plagioklas. Von den mannigfaltigen, makroskopischen bis mikroskopischen Verwachsungen dieser beiden, im System (Orthoklas monoklin, Plagioklas triklin) verschiedenen, in den Winkelverhältnissen und oft auch im Habitus der Kristalle sehr ähnlichen Mineralien, seien hier nur die schönen Vorkommnisse aus dem Granit des Riesengebirges erwähnt, bei welchen den Kristallen des Orthoklas kleinere klare Kristalle von Albit (Natronplagioklas) aufgelagert sind. Letztere sind so orientiert, daß die Flächen (010) und die Vertikalachsen beider parallel gerichtet, dabei die Basisflächen gleichsinnig geneigt sind. Indem hiernach für den Albit zwei hemitrope Stellungen (entsprechend Zwillingsbildung nach $\infty\breve{P}\infty$(010)) möglich sind, so haben seine Kristalle auf (110) und ($\bar{1}\bar{1}0$) des Orthoklas einerseits, sowie auf (110) und (110) andererseits gleiche Lage, letztere hemitrop zur ersteren, während die an der vorderen stumpfen Prismenkante und die (seltenen) auf der Basis des Orthoklas gelegenen Albite meist schon Zwillinge nach dem Brachypinakoid sind.

8. **Tracht der Kristalle.** Kristalle derselben Art können hinsichtlich der an ihnen auftretenden Formen und bei Kombinationen je nach der relativen Ausdehnung der verschiedenen Flächen einen sehr ungleichen „Habitus" oder verschiedene „Tracht" aufweisen. Auch die Zwillingsbildung kann den betreffenden Kristallen ein neues, charakteristisches Formgepräge geben. Jene Mannigfaltigkeit hängt von den verschiedenen, bei der Bildung der Kristalle herrschenden Umständen ab, vor allem wohl von den in der Lösung oder dem Schmelzflusse, worin die Kristallisation stattfindet, gleichzeitig vorhandenen Stoffen (Lösungsgenossen). Daher zeigen oft Kristalle gleicher Art von verschiedenen Fundorten große Unterschiede in ihrer Tracht, allein es kommt auch vor, daß selbst Kristalle von gleichem Fundorte, ja sogar in unmittelbarer Nähe entstanden, wesentlich verschiedene Formentwickelung aufweisen, woraus zu schließen ist, daß die betreffende Substanz in dieser Hinsicht eine große Empfindlichkeit gegenüber äußeren Umständen besitzt. Sehr verschiedene Tracht zeigen z. B. die Kristalle des Kalkspats (sie erscheinen vorwiegend tafelförmig, prismatisch, rhomboedrisch, skalenoedrisch, dabei wohl infolge Zwillingsbildung eigenartig verzerrt), während die des Quarzes im allgemeinen viel weniger variieren. Eine auffallend große Mannigfaltigkeit der Formen bieten die sämtlich von gleichem Fundort (Alp Lercheltiny) stammenden binnentaler Kristalle des tetragonalen Anatas dar (ditetragonale Pyramiden, spitze oder sehr stumpfe Protopyramiden, auch prismatisch nach $\infty P\infty$). Mehrfach wurde, zum Teil mit Erfolg, versucht, durch künstliche Züchtung von Kristallen aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsgenossen die Einwirkung der letzteren auf die Tracht zu ermitteln. Da von der Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalles in der zu einer Fläche senkrechten Richtung die Ausdehnung dieser Fläche abhängt (je größer jene Geschwindigkeit gegenüber anderen Flächen ist, um so geringer muß diese Ausdehnung sein), so wurde (nach F. Becke) an möglichst gleichmäßig ausgebildeten Kristallen der Abstand paralleler Flächenpaare bezw. der einzelnen Flächen vom Mittelpunkt des Kristalls (Zentraldistanz) bestimmt und durch den Radius einer dem Volumen des Kristalls gleichen Kugel dividiert (relative Zentraldistanz), um die so für verschiedene Formen erhaltenen Mittelwerte miteinander zu vergleichen. Doch kann hier nicht auf die Einzelresultate eingegangen werden. Was den Einfluß der Zwillingsbildung auf die Tracht der Kristalle betrifft, so zeigt sich häufig, daß hemitrope Zwillinge nach der gemeinsamen Fläche (Zwillingsebene), innerhalb welcher die gleichen, zusammenfallenden Richtungen beider Individuen eine verstärkte Wachstumsgeschwindigkeit bedingen können, besonders stark ausgedehnt sind (so bei Gold und Silber, Bleiglanz und Magnetit nach der

als Zwillingsebene fungierenden Oktaederfläche, bei Albit nach dem Brachypinakoid), oder es kann in solchem Falle wenigstens nach einer, in der erwähnten Fläche liegenden gemeinsamen Richtung eine stärkere Entwickelung stattfinden (Karlsbader Zwillinge von Orthoklas gestreckt nach Achse c, Bavenoer nach Achse a). Erwähnt sei hier noch die interessante Tatsache, daß Zwillingskristalle, die gleichzeitig mit einfachen Kristallen unter gleichen Umständen entstanden, im allgemeinen größer, oft bedeutend größer sind als die einfachen Kristalle.

9. Komplikation. Primäre Reihen. Zonenentwickelung. Zwei nicht parallele Kristallflächen bestimmen durch die Richtung der Kante, in welcher sie sich schneiden, eine Zone bezw. Zonenachse. Aus den Millerschen Symbolen zweier derartiger Flächen (hkl) und $(h_1k_1l_1)$ läßt sich ein Symbol (uvw) der betreffenden Zone ableiten, wobei $u = kl_1 - lk_1, v = lh_1 - hl_1, w = hk_1 - kh_1$. Jede weitere, dieser Zone angehörige Fläche $(h_2k_2l_2)$ muß der Gleichung genügen:

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0.$$

Zwei derartige Flächen (h'k'l') und (h''k''l'') werden aber erhalten durch Addition oder Subtraktion der Indices der beiden Ausgangsflächen, indem:

$$h' = h + h_1,\ k' = k + k_1,\ l' = l + l_1, \text{ und}$$
$$h'' = h - h_1,\ k'' = k - k_1,\ l'' = l - l_1.$$

Daß auch die Indizes h'k'l' und h''k''l'' der für die Ausgangsflächen geltenden obigen Gleichung genügen, also wirklich der Zone $(hkl):(h_1k_1l_1)$ angehörige Flächen darstellen, ergiebt sich aus der Art ihrer Ableitung von selbst. Die durch Addition der Indizes erhaltene Fläche stumpft die von den beiden Ausgangsflächen gebildete Kante ab, die durch Subtraktion der Indizes erhaltene teilt den Winkel dieser Kante. Am wichtigsten ist die Ableitung einer neuen Fläche durch Addition der entsprechenden Indizes, welche man als Komplikation bezeichnet. Mit Hilfe des Begriffs der Komplikation kann man nun (anstatt in Form des eingangs behandelten Gesetzes des Zonenverbandes) das Grundgesetz der Kristallographie wie folgt aussprechen: „Geht man von vier Grundflächen (100), (010), (001) und (111) aus, so erhält man die Symbole aller weiteren, an dem betreffenden Kristall möglichen Flächen durch Komplikation aus denselben.“ Dabei ist die Komplikation eine einfache (z. B. (100) + (010) = (110)), oder eine wiederholte (z. B. (110) + (010) = (120)). In obiger Fassung des Grundgesetzes ist das Gesetz der rationalen Achsenschnitte, deren Reziproke die Millerschen Indizes sind, mit enthalten. Auch das Gesetz des Zonenverbandes ist darin eingeschlossen, denn das Symbol einer jeden durch Komplikation aus den genannten vier Grundflächen erhaltenen Fläche kann auf zwei oder mehr verschiedene Arten durch Addition (oder Subtraktion) aus anderen Symbolen erhalten werden, woraus ihre Zugehörigkeit zu zwei oder mehr verschiedenen Zonen hervorgeht. Die drei Flächen (110), (011) und (101) z. B. liegen einmal in den Zonen (100):(010), (010):(001) und (100):(001), andererseits in den von (111) und je einer der drei anderen Grundflächen gebildeten Zonen, indem: (110) = (111) — (001); (011) = (111) — (100); (101) = (111) — (010). Für alle übrigen Flächen ergibt sich die Zugehörigkeit zu mehreren Zonen daraus, daß man ihre Symbole auf mehrfache Weise in zwei Symbole spalten kann, z. B. (211) = (100) + (111) = (110) + (101) = (210) + (001). Da das Gesetz der rationalen Achsenschnitte (und das Zonengesetz) im Komplikationsgesetze mit enthalten sind, so läßt sich aus letzterem auch die Art der an den Kristallen möglichen Deckachsen herleiten, welche dann in Kombination mit den übrigen Symmetrieelementen zu den 32 möglichen Kristallklassen führen.

Die Komplikation und umgekehrt die Spaltung der Symbole ermöglicht die rasche Beantwortung zahlreicher kristallographischer Fragen. Dabei gilt allgemein und für alle Kristallsysteme mit Ausnahme des triklinen die Regel, daß

1. jede durch zwei gleichartige Flächen gebildete Kante durch die, aus jenen Flächen durch einfache Komplikation abgeleitete Fläche gerade abgestumpft wird; und daß dabei

2. durch Subtraktion stets eine kristallonomische Fläche erhalten wird, welche auf jener abstumpfenden senkrecht steht, also den betreffenden Kantenwinkel halbiert.

Beispiel: (100) + (010) = (110); (100) — (010) = $(1\bar{1}0)$ — gedacht für Würfel und Dodekaeder.

Für das trikline System hat diese Regel natürlich keine Bedeutung, weil es derartiger Kanten ermangelt.

Andererseits läßt sich aus der Möglichkeit der Spaltung eines Symbols in jedem einzelnen Falle erkennen, welche Kanten durch die betreffende Fläche abgestumpft werden bezw. ob eine Fläche einer bestimmten Zone angehört oder nicht.

Beispiele: aus der Spaltung des Symbols (321) in (111) und (210) ergibt sich, daß (z. B. beim Pyrit) das Dyakisdodekaeder {321} die Kanten zwischen dem Pentagondodekaeder {210} und dem Oktaeder abstumpft; ebenso aus der Spaltung in (211) und (110) die (beim Granat häufige) Abstumpfung der Kanten zwischen Ikositetraeder {211} und Dodekaeder {110}, sowie aus der Spaltung in (310) und (011) die Abstumpfung der

Kanten zwischen Tetrakishexaeder {310} und Dodekaeder durch das Hexakisoktaeder {321}.

Als Grundflächen (100), (010), (001) und (111) wird man, sofern nach dem betreffenden Kristallsystem überhaupt eine Wahl zulässig ist, möglichst Flächen wählen, die sich durch Häufigkeit und bedeutende Entwickelung auszeichnen. Besonders häufige und groß entwickelte Flächen, sogenannte starke Flächen, sind es auch, zwischen denen sich vorzugsweise wichtige und flächenreiche Zonen bezw. Zonenstücke spannen. Zur Bildung solcher flächenreichen Zonen führt die wiederholte Komplikation, ihr Bau kann ein wesentlich verschiedener sein.

Denkt man sich zunächst, daß zwischen zwei gleichartigen, also auch gleich starken Flächen, etwa (100) und (010), einfache und dann wiederholte Komplikation eintritt, so gelangt man zu folgenden Reihen:

I. (100) (110) (010)
II. (100) (210) (110) (120) (010)
III. (100) (310) (210) (320) (110) (230) (120) (130) (010) usw.

Solche Zonenstücke sind wegen der Gleichwertigkeit der beiden Endflächen durchaus symmetrisch gebaut. Sie werden nach V. Goldschmidt als Normalreihen I, II, III usw. bezeichnet. Häufig trifft man so gebaute Zonenstücke an, manchmal fehlen auch einzelne Glieder, oder es erscheinen andere weitere, die nach dem betreffenden Grade der Komplikation nicht oder noch nicht zu erwarten waren. Dasselbe ist oft der Fall, wenn die beiden als Endflächen eines Zonenstücks fungierenden Flächen nicht absolut, aber doch annähernd gleich stark bezw. in dieser Hinsicht gleichwertig sind. Durch passende Umformung der Symbole lassen sich solche Zonenstücke, wenn nötig, genau oder annähernd auf eine Goldschmidtsche Normalreihe zurückführen.[1] Ein derartiger, symmetrischer Bau einer Zone stellt aber nicht den allgemeinen, sondern einen speziellen Fall dar, indem im allgemeinen eine Zonenspannung zwischen ungleichen bezw. ungleich starken Flächen eintreten wird. Dann ist aber kein symmetrischer, sondern ein unsymmetrischer Bau der Zone zu erwarten, indem die Komplikation nach entgegengesetzter Richtung in ungleicher Weise fortschreiten wird. Geht man z. B. von (100) (110) (010) aus, so wird in solchem Falle leicht die weitere Komplikation zwischen (100) und (110) eine einfache, zwischen (110) und (010) hingegen eine mehrfache sein, indem die Endfläche (010) in wiederholte Aktion tritt, so daß man etwa folgende Reihe erhält: (100) (210) (110) (120) (130) (140) (010). Es kann auch (210) ganz ausbleiben, während (120), (130), (140) hinzutreten. Man bezeichnet dabei nach Baumhauer (100) als die (schwächere) Ausgangsfläche und (010) als die (stärkere) Zielfläche, die ganze Reihe (100) (110) (120) (130) (140) aber als eine primäre Reihe und (210) als eine sekundäre Fläche. Die Glieder der primären Reihe in einem Zonenstück zeichnen sich durch besonders große Häufigkeit aus, doch nimmt die letztere mit steigenden Indizes der betreffenden Symbole ab. Weniger häufig sind im Verhältnis zu den benachbarten primären Flächen die hieraus durch Komplikation entstehenden sekundären, noch seltener die etwa vorhandenen, zwischen eine primäre und eine sekundäre sich einschiebenden tertiären usw. Im weiteren Verlauf der Zone nach der Zielfläche hin nimmt diese Komplikation ab, bis zuletzt nur mehr primäre Flächen, oft mit ziemlich hohen Indizes, die Reihe beschließen. Die Ausgangsfläche braucht indessen nicht eine Grundfläche zu sein; sie wie auch die Zielfläche können irgendein anderes, komplizierteres Symbol haben. Doch bemerkt man dann sehr oft, ja wohl als allgemeine Regel, daß bei naturgemäßer Aufstellung der Kristalle möglichst frei entwickelte (d. h. nicht durch andere sie kreuzende Zonen gestörte) und flächenreiche Zonen sich in der oben angegebenen Art von einer Ausgangsfläche mit komplizierterem Symbol nach einer Zielfläche mit einfacherem Symbol hin erstrecken. Nicht immer auch ist die Differenz zwischen den entsprechenden Indizes der Glieder einer primären Reihe gleich 1, zuweilen beträgt sie 2 (wenn z. B. (113), (115) und (117) häufiger sind als (112), (114) und (116)), auch wohl 3 oder 4. Entsprechend diesen ungewöhnlichen Differenzen gestalten sich auch die Symbole der sekundären und tertiären Formen abweichend von denjenigen des Zonenbaues mit der Indexdifferenz 1. Auch wird hierdurch bedingt, daß innerhalb einer Zone Flächen von komplizierterem Symbol solche von einfacherem an Stärke bezw. Häufigkeit übertreffen können. Endlich können immerhin einzelne Flächen innerhalb einer sonst regelmäßig gebauten Zone unerwartet häufig oder selten erscheinen, andere gegen Erwarten noch gar nicht beobachtet sein; solche besondere kristallographische Eigentümlichkeiten der betreffenden Körper verdienen aufmerksame Beachtung und sind

[1] So läßt sich z. B. das Zonenstück: (101) (312) (211) (321) (110) durch Auffassung der Endflächen als Grundflächen (100) und (010) und Umformung der Symbole (hkl) in (h—k.h—l.0) überführen in: (100) (210) (110) (120) (010), entsprechend einer Normalreihe II.

von Wichtigkeit für unsere Vorstellungen über den molekularen Bau der Kristalle. Ebenso ist es in letzterer Beziehung von großer Bedeutung, zu ermitteln, welche Flächen bei einer bestimmten Kristallart vorzugsweise als Ausgangs- und Zielflächen fungieren.

Als einige einfache Beispiele von nach obigen Regeln gebauten Zonenstücken mit zugrunde liegender primärer Reihe seien folgende angeführt:[1])

Der rhombische Beryllonit ($NaBePO_4$) weist u. a. die nach (010) als Zielfläche sich erstreckenden Zonen auf:

	I	II	I	I	I	I	I		
	(110)	(230)	(120)	(130)	(140)	(150)	(160) . . . (010),		
I	II	I	II	I	I	I	I	I	
(101)	(212)	(111)	(232)	(121)	(131)	(141)	(151)	(161)	. . . (010).

Am monoklinen Terlinguait (Hg_2ClO) wurde folgende flächenreiche Zone mit der Zielfläche (011) beobachtet:

I	III	II	III	I	I	I	I	I	
(111)	(344)	(233)	(355)	(122)	(133)	(144)	(155)	(166)	. . . (011).

Am rhombischen Strontianit erscheinen in der Zone der Brachydomen:

I	II	III	I	II	I	I	I	I	I	I	I	
(001)	(012)	(023)	(011)	(032)	(021)	(031)	(041)	(051)	(061)	(071)	(081)	. . . (010).

Hier fehlt zur vollkommen regelmäßigen Entwickelung zwischen (001) und (012) noch die tertiäre Fläche (013).

Ein schönes Beispiel der Entwickelung primärer Reihen mit der Indexdifferenz 2 liefert die Protopyramidenzone des rhombischen Schwefels:

I	III	II	III	I	II	I	I	I	
(111)	(335)	(224)	(337)	(113)	(228)	(115)	(117)	(119)	. . . (001).
		= (112)			= (114)				

Hier muß man zur Herleitung der Symbole der primären Reihe das Symbol der Zielfläche (001) verdoppeln, z. B. (111) + 2 (001) = (113). Andererseits dürfen die Symbole der sekundären Flächen zur Ableitung der tertiären Formen nicht vorher vereinfacht, sondern müssen in ihrer direkt erhaltenen Form zur Komplikation verwendet werden, z. B. (224) + (111) = (335).

Besonders reich an flächenreichen Zonen ist der monokline Jordanit ($4PbS, As_2S_3$), bei welchem als Zielfläche all dieser Zonen das meist stark entwickelte Klinopinakoid fungiert. Die Indizes der betreffenden primären Reihen steigen dabei teilweise in ununterbrochener Folge bis zu 18 und 20 an.

10. Projektion der Kristallformen. Goldschmidtsche Symbole. Goniometer. In den zum Zwecke der Veranschaulichung oder Berechnung hergestellten Abbildungen bezw. Projektionen der Kristallformen in der Ebene erscheinen die einzelnen Flächen entweder wiederum als solche oder als Linien oder endlich als Punkte. Im ersten Falle erhält man die üblichen Kristallbilder, indem man sich von den Ecken und Kanten des Kristalls auf die Ebene der Zeichnung Senkrechte gefällt denkt, wobei jene Ebene entweder nicht mit einer bestimmten Kristallfläche zusammenfällt (sogenannte schiefe Projektion) oder einer solchen Fläche entspricht (gerade Projektion auf diese Fläche). In beiden Fällen bleiben die am Kristall parallelen Kanten auch in der Figur parallel, der Beschauer betrachtet also den Kristall gleichsam aus unendlicher Entfernung.

Bei Anfertigung einer sogenannten Linienprojektion denkt man sich alle Flächen des Kristalls soweit parallel verschoben, daß sie durch einen Punkt gehen, und hierauf von einer außerhalb dieses Punktes liegenden Ebene (bezw. Kristallfläche), der Projektionsebene, geschnitten; die Schnittlinien der einzelnen Flächen auf dieser Ebene liefern die Projektion. Die zu einer Zone gehörenden Flächen erzeugen dabei entweder parallele Projektionslinien, indem die Zonenachse der Projektionsebene parallel geht, oder sie schneiden sich sämtlich in einem Punkte (Zonenpunkt). Die Verbindungslinie zweier Zonenpunkte stellt eine Fläche dar, welche beiden Zonen zugleich angehört (entsprechend dem Satze, daß eine Kristallfläche durch ihre Zugehörigkeit zu

[1]) Die Symbole der primären, sekundären und tertiären Flächen sind durch übergesetzte Ziffern I, II, III bezeichnet.

zwei Zonen ihrer Lage nach bestimmt ist). Weit gebräuchlicher als die Linien- ist die Punktprojektion. Sie beruht entweder darauf, daß man von einem Punkte im Innern des Kristalls aus auf alle Flächen Senkrechte fällt und diese Senkrechten durch eine ebene Fläche (Kristallfläche) schneiden läßt: gnomonische Projektion; oder daß man jenen Punkt in den Mittelpunkt einer Kugel verlegt und die Kugelfläche als Schnittfläche benutzt, dann aber noch die so auf der Kugelfläche erzeugten Schnittpunkte (Flächenpole) auf einen größten Kreis der Kugel, also eine Ebene, projiziert (s. weiter unten): sphärische Projektion.

Bei der gnomonischen Projektion fallen die Punkte aller Flächen, welche zur Projektionsebene senkrecht stehen, ins Unendliche; solche Flächen können deshalb nicht im Projektionsbilde erscheinen und werden durch nach der entsprechenden Richtung zeigende Pfeile angedeutet. Andere Flächen geben, falls sie eine Zone bilden, Projektionspunkte, die auf einer geraden Linie liegen. Der Durchschnittspunkt zweier oder mehrerer solcher Zonenlinien stellt also die Projektion einer Fläche dar, welche diesen Zonen zugleich angehört.

In der Absicht, die Symbole der Kristallformen möglichst zu vereinfachen und zur Konstruktion gnomonischer Projektionen besonders dienlich zu machen, hat V. Goldschmidt eine neue Art der Bezeichnung eingeführt. Seine Symbole sind zwar nicht wesentlich von den Millerschen {hkl} verschieden, doch wird dabei der dritte Index l derselben = 1 gesetzt und weggelassen. Das Goldschmidtsche allgemeine Zeichen pq ist so gleich $\frac{h}{l} \cdot \frac{k}{l}$. Wird p = q, so setzt man p nur einmal. Eine Schwierigkeit ergibt sich für die Prismen {hk0}, wobei h größer oder kleiner als k sein kann. Hier würde nach obigem sowohl p als q stets ∞ sein. Man schreibt nun, wenn $h > k$, $pq = \frac{h}{k}\infty$ oder $p\infty$, sowie wenn $h < k$, $pq = \infty\frac{k}{h}$ oder ∞q. Nach dieser Schreibweise wird z. B. {001} = 0, {010} = 0 ∞, {100} = ∞ 0, {310} = 3 ∞, {230} = ∞ $^3/_2$, {102} = $^1/_2$ 0, {221} = 2, {233} = $^2/_3$ 1. Indem man als Projektionsebene im allgemeinen die Basis wählt, drückt man die Lage einer Fläche pq in den vier oberen Oktanten dadurch aus, daß man p bezw. q als positiv (ohne Vorzeichen) oder als negativ mit übergesetztem Minus bezeichnet. So erhält man: vorn rechts pq, vorn links pq, hinten rechts $\bar{p}q$, hinten links $\bar{p}\bar{q}$ (die parallelen Flächen der vier unteren Oktanten erhalten noch Minuszeichen unter dem Symbol, z. B. $p\underline{\bar{q}}$).

Die gnomonischen Projektionen geben ein klares Bild der Anordnung der Flächen eines Kristalls und eignen sich vorzüglich zum Studium der Zonenbildung und der Verteilung der Flächen innerhalb der einzelnen Zonen.

Hinsichtlich der sphärischen Projektion ist zu bemerken, daß die dort zunächst auf der Kugel erzeugten Flächenpole, soweit sie zu einer Zone gehören, auf einem größten Kreise der Kugel liegen müssen. Der von den Normalen zweier Flächen gebildete Winkel — derselbe, welcher auch bei der goniometrischen Messung direkt erhalten wird — erscheint in Form des zwischen beiden Polen befindlichen Bogens. Von der Kugelfläche (bezw. einer Kugelhälfte) mit den darauf befindlichen Flächenpolen wird nun eine Abbildung auf der Ebene eines größten Kreises in folgender Weise entworfen. Man wählt hierzu einen Kreis, welcher senkrecht zur Achse einer besonders wichtigen Zone, der sogenannten Grundzone, steht (Grundkreis) und verbindet den von seiner Peripherie nach allen Seiten am weitesten (um 90°) abstehenden Punkt der Kugel (Augenpunkt) mit den Flächenpolen der gegenüberliegenden Kugelhälfte. Die Verbindungslinien durchstechen die Ebene des Grundkreises und erzeugen so darauf die Projektionspunkte der einzelnen Flächen. Eine solche Projektion liefert demnach gewissermaßen die Innenansicht einer Kugelhälfte vom Augenpunkte aus. Man kann natürlich auch die zweite Hälfte der Kugel auf die gleiche Ebene projizieren, indem man als Augenpunkt den dem erstgewählten diametral gegenüberliegenden Punkt der Kugelfläche nimmt. Die Projektionspunkte aller Flächen der Grundzone liegen auf der Peripherie des die Projektion begrenzenden Grundkreises, die Punkte derjenigen Zonen, deren Achsen der Ebene des Grundkreises parallel gehen, auf einem Durchmesser dieses Kreises. Die Punkte aller anderen Zonen liegen jedesmal auf einem Kreisbogen, welcher den Grundkreis in den Endpunkten eines Durchmessers schneidet (diese beiden Punkte entsprechen zugleich zwei vorhandenen oder möglichen Flächen der betreffenden Zone). Kennt man deshalb für eine Zone diesen Durchmesser und dazu einen weiteren ihr angehörigen Flächenpunkt, so kann man leicht den Bogen konstruieren, welcher die Zone darstellt. Der Projektionspunkt einer Fläche, die zwei oder mehreren Zonen zugleich angehört, ist der Durchschnittspunkt der betreffenden Zonenlinien bezw. Zonenkreise. Eine derartige Projektion mit ausgezogenen Zonenlinien stellt ein Netz von sphärischen Dreiecken in der Ebene dar, wobei die Dreiecksseiten den Normalenwinkeln zwischen je zwei Flächen entsprechen. Sie bildet des-

halb, nachdem eine gewisse Anzahl solcher Winkel durch Messung bestimmt wurde, auch in vorläufiger Skizze eine vortreffliche Grundlage und ein wesentliches Hilfsmittel zur weiteren Berechnung der Winkel und Flächensymbole eines Kristalles.

Was endlich die Messung der Kantenwinkel eines Kristalles betrifft, so geschieht sie mit Hilfe des Reflexionsgoniometers (bei spiegelnder Glätte der Kristallflächen) in folgender Weise. Man befestigt den Kristall mit Wachs auf der Achse des den wesentlichen Teil des Instrumentes bildenden horizontalen, etwa in Viertelgrade geteilten Kreises und orientiert ihn mit Hilfe besonderer, dort angebrachter Vorrichtungen (Kreuz- und Kugelschlitten) so, daß die zu messende Kante sich genau (oder nahezu genau) in der Mitte des Kreises befindet und auf letzterem senkrecht steht, also der Achse parallel geht (die Kante ist dann „zentriert“ und „justiert“). Die zum Kreise senkrechte Lage beider Flächen der Kante wird daran erkannt, daß das von ihnen reflektierte Bild des Signals — eines durch eine Lampe beleuchteten Spaltes im horizontalen sogenannten Kollimatorrohre — sich bei der Drehung der Achse nebst Kristall horizontal bewegt. Es gleitet dabei in dem ebenfalls wagerechten, auf die Mitte des Kreises gerichteten Beobachtungsfernrohre an dem horizontalen Faden des darin befindlichen Fadenkreuzes entlang. Man dreht nun die Achse mit Kreis und Kristall so, daß einmal die eine und dann die andere Fläche das Bild des Signals in die Mitte des Gesichtsfeldes des Fernrohrs wirft, worauf es mit dem vertikalen Faden des Fadenkreuzes zur Deckung gebracht wird. Jedesmal wird an einem feststehenden Nonius die Stellung des Kreises (etwa auf halbe Minuten) abgelesen und schließlich durch Subtraktion der beiden erhaltenen Winkelwerte voneinander die Größe des Winkels bestimmt, welchen die Normalen der beiden Flächen miteinander bilden (Normalenwinkel). Das Supplement dieses Winkels entspricht dem eigentlichen, inneren Kantenwinkel. Bei dünnen oder sehr kleinen Kristallen kann man die verschiedenen Winkel einer justierten Zone, deren Achse bezw. Mitte man annähernd genau zentriert hat, in einer Tour durchmessen, ohne jede Kante besonders einzustellen.

Außer diesem früher allein gebräuchlichen einkreisigen Goniometer bedient man sich neuerdings vielfach eines zweikreisigen Instrumentes. Dasselbe besitzt zwei zueinander senkrechte, geteilte Kreise, jeder um seine Achse drehbar, wodurch es möglich ist, die Lage einer Fläche durch zwei Winkel, welche mit der Länge und Breite bei einer geographischen Ortsbestimmung zu vergleichen sind, auszudrücken (Theodolitgoniometer). Man geht dabei, wenn möglich, von einer Fläche aus, in welcher die Normalen einer besonders wichtigen Zone des Kristalles liegen; die Achse der letzteren stellt man mit Hilfe der Justiervorrichtung der Drehungsachse des vertikalen Kreises parallel, wodurch jene zur Zone senkrechte Fläche auch zum horizontalen Teilkreise senkrecht steht.

Das von dieser Fläche (Polfläche) reflektierte Bild des Signals wird im horizontalen Fernrohr eingestellt und ändert — woran man die richtige Orientierung erkennt — seine Lage natürlich nicht, wenn nur die Achse des vertikalen Kreises gedreht wird. Doch werden dadurch der Reihe nach die verschiedenen Zonenachsen, welche innerhalb der Polfläche liegen, in die vertikale Lage gebracht, und ihre einzelnen Flächen können demnach durch Drehung des horizontalen Kreises nacheinander im Fernrohr eingestellt werden. Falls, wie bei triklinen Kristallen, keine zu einer Zonenachse normale Fläche vorhanden ist, so verfährt man im wesentlichen gleich, indem man mit Hilfe der Justiervorrichtung eine als Polfläche gewählte Fläche normal zur Achse des vertikalen Kreises richtet und dann die übrigen Flächen, wie angegeben, einstellt. So erhält man bei der Ablesung an beiden Kreisen für jede Fläche zwei Winkel (bezogen auf die Polfläche und den einer zweiten Ausgangsfläche entsprechenden Meridian), welche die Lage derselben bestimmen und die Berechnung anderer Winkel und der Symbole ermöglichen: Aequatorialwinkel φ und Meridianwinkel zur Polfläche ϱ. Bei der sphärischen Projektion wählt man dann den vertikalen Kreis des Goniometers als Grundkreis, der Projektionspunkt der Polfläche bildet also das Zentrum der Projektion. Die Winkel φ werden auf dem Grundkreis aufgetragen, die Winkel ϱ (mit Hilfe einer einfachen Konstruktion) vom Zentrum aus auf den Radien dieses Kreises. Zweckmäßig bedient man sich hierzu eines Netzes, bei welchem der Grundkreis in 360 Grade eingeteilt ist, und konzentrische Kreise die Meridianwinkel angeben, vom Zentrum aus gezählt. Man kann dann die für die einzelnen Flächen erhaltenen Winkel φ und ϱ direkt eintragen und erhält so die Projektionspunkte der Flächen und im ganzen eine übersichtliche Abbildung des Kristalles.

Literatur. *Außer auf die größeren Lehrbücher der Mineralogie von* ***Naumann-Zirkel, G. Tschermak, M. Bauer*** *und* ***F. Klockmann,*** *die Handbücher der speziellen Mineralogie von* ***J. D. Dana*** *und* ***C. Hintze,*** *die „Geometrische Kristallographie“ von* ***Th. Liebisch,*** *die „Physikalische Kristallographie“ von* ***P. Groth*** *und den „Grundriß der physikalischen Kristallo-*

graphie" von **Th. Liebisch** *sei hier zunächst auf den „Grundriß der Kristallographie" von* **G. Linck** *verwiesen, welchem mit gütiger Erlaubnis des Verfassers die Mehrzahl der obigen Figuren entnommen wurde. Ferner seien erwähnt:* **H. Baumhauer,** *Die neuere Entwickelung der Kristallographie. Braunschweig 1905 (Heft 7 der Sammlung „Die Wissenschaft").* — **Derselbe,** *Ueber das Gesetz der Komplikation und die Entwickelung der Kristallflächen in flächenreichen Zonen. Fortschritte der Mineralogie usw., Bd. 1. Jena 1911.* — **F. Becke,** *Ueber die Ausbildung der Zwillingskristalle, ebenda.* — **Hilda Gerhart,** *Ueber die Veränderungen der Kristalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen. Tschermaks mineralog. und petrograph. Mitteilungen, Bd. 24, 1905.* — **V. Goldschmidt,** *Index der Kristallformen der Mineralien, 3 Bde., Berlin 1886—1891.* — **Derselbe,** *Ueber Entwickelung der Kristallformen, zwei Teile. Zeitschr. f. Kristallographie, Bd. 28, 1897.* — **Derselbe,** *Atlas der Krystallformen. Heidelberg. Erscheint seit 1913.* — **St. Kreutz,** *Ueber die Ausbildung der Kristallform bei Calcitzwillingen. Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 80, 1906.* — **O. Mügge,** *Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art. Neues Jahrb. für Mineralogie usw., Beilage-Bd XVI, 1903.* — **Derselbe,** *Ueber die Zwillingsbildung der Kristalle. Fortschritte der Mineralogie usw., Bd. 1, 1911.* — **F. Neugebauer,** *Die Kristalltracht von einfachen Kristallen und Karlsbader Zwillingen des Orthoklases. Tschermaks mineralog. und petrograph. Mitteilungen, Bd. 25, 1906.* — **H. Tertsch,** *Neuere Studien über Kristalltrachten. Fortschritte der Mineralogie usw., Bd. 2, 1912.*

H. Baumhauer.

Kristallisation.

1. Der Vorgang der Kristallisation. 2. Die Bedingungen für das Eintreten von Kristallisation. 3. Die Vorgänge beim Kristallisieren, wenn Keime von außen nicht eingeführt werden (spontane Kristallisation). 4. Die Vorgänge beim Kristallisieren wenn Keime von außen eingeführt werden oder sich von selbst gebildet haben (fortschreitende Kristallisation). 5. Direkte Beobachtungen über den Kristallisationsvorgang und das Aussehen der verschiedenen Produkte in den einzelnen Stadien der Kristallisation.

1. Der Vorgang der Kristallisation. Unter Kristallisation versteht man ganz allgemein den Uebergang einer Substanz aus einem nicht kristallinischen Zustand in den kristallinischen. Dieser letztere ist durch ganz besondere Eigenschaften gekennzeichnet (s. den Artikel über „Aggregatzustände"). Während in allen anderen Zuständen die Moleküle, die die anorganische Materie zusammensetzen sich nach allen Richtungen bewegen, in einer Weise, die irgendeine Gesetzmäßigkeit zum mindesten nicht erkennen läßt, findet in der kristallisierten Materie, wie wir auf Grund wohlbegründeter Anschauungen annehmen, eine Verteilung und Bewegung der Moleküle nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten, nach einem bestimmten Raumgitter, statt. (Raumgittertheorie, von Sohncke[1]) zuerst aufgestellt, in neuester Zeit durch die Arbeiten von Laue und seinen Mitarbeitern[2]) experimentell sicher gestellt.) Während in allen anderen Zuständen die Natur des Stoffes in allen ihren Teilen gleichwertig ist, ist sie dies bei den Kristallen keineswegs. Ein Stück des nicht kristallisierten Glases hat in allen Teilen und Richtungen gleiche Eigenschaften. Schneiden wir aus demselben Platten von gleicher Dicke, so sind dieselben gleich, ganz unabhängig davon in welcher Richtung das Glas in Platten gesägt worden ist. Schneiden wir dagegen aus einem Quarzkristall Platten, so werden dieselben verschieden sein je nachdem in welcher Richtung der Kristall zerschnitten wurde. Bei dem Glas ist ferner die Größe des Glasklumpens gänzlich unbeschränkt und nur von der verwendeten Menge Glasschmelze abhängig. Dies ist bei der kristallisierten Materie aber keineswegs der Fall. Aus einer beliebig großen Menge einer Schmelze, scheiden sich stets einzelne Individuen ab; dieselben können groß oder klein sein, immer aber werden sie, selbst bei einer unendlichen Menge angewandter Schmelze, endliche Dimensionen annehmen, Dimensionen, die überhaupt zu der Menge der angewandten nicht kristallisierten Materie zum mindesten nur in einer sehr lockeren nicht direkt zu überblickenden Beziehung stehen. Es ist also, wie wir das Gesagte zusammenfassen können, die Kristallisation der erste Schritt zur Individualisierung der Materie.

Während das Endprodukt der Kristallisation unter allen Umständen kristallisierte Materie ist, kann das Ausgangsprodukt recht verschieden geartet sein. Es kann sich um Kristallisation aus dem dampfförmigen Zustande handeln, oder aus dem geschmolzenen, dem gelösten oder schließlich dem amorphfesten, glasartigen Zustande. Je nachdem nun der Vorgang aus dem einen oder anderen der angeführten Zustände erfolgt, werden sich mancherlei Unterschiede ergeben. Andererseits werden auch zahlreiche Erscheinungen beschrieben werden, die für den Kristallisationsprozeß ganz allgemein charakteristisch und daher unabhängig davon sind,

---

[1]) Theorie der Kristallstruktur. Leipzig 1879; Zeitschr. f. Krist. 14, 426 (1888).

[2]) Friedrich, Knipping und Laue, Sitz.-B. d. kgl. Bayer. Akad. Juli 1912 S. 303. M. Laue ebenda S. 363.

aus welchem Zustand die Kristallisation erfolgt.

So ist das Auftreten des kristallinischen Zustandes in allen Fällen mit einer spontanen und grundsätzlichen Aenderung fast aller Eigenschaften verbunden.

Am auffälligsten sind meist die Aenderungen des Aussehens. Aus den gasförmigen oder leicht beweglichen geschmolzenen oder gelösten Substanzen entstehen feste, mit Kanten und Flächen umgebene Körper, die Kristalle. Hier haben wir also eine spontane und sehr erhebliche Vergrößerung der inneren Reibung. Eine Aenderung der inneren Reibung wird unter allen Umständen bei der Kristallisation eintreten, es braucht aber nicht unbedingt, wie eben beschrieben, eine Vergrößerung zu sein. Erhitzt man z. B. erstarrte Schmelzen, sogenannte Gläser, so erfahren dieselben vielfach noch weit unterhalb ihrer Erweichung Kristallisation, sogenannte Entglasung. Es ist schwer festzustellen, aber keineswegs notwendig, daß die hierbei sich bildenden Kristalle eine größere innere Reibung haben, als das Glas, aus dem sie entstanden sind. Bei den sogenannten flüssigen Kristallen (über deren Natur allerdings noch keine vollständige Einigkeit herrscht) ist es sogar erwiesen, daß die innere Reibung der nicht kristallinischen Flüssigkeit bisweilen größer ist als diejenige der daraus entstandenen kristallinischen.

Bei den flüssigen Kristallen fehlt auch das Auftreten von Grenzflächen und Kanten als Kriterium für den kristallinischen Zustand, denn infolge der geringen inneren Reibung können sich hier keine Kristallflächen ausbilden. In solchen Fällen müssen andere Eigenschaften auf die kristallinische Natur hinweisen. Es sind dies meist die optischen Eigenschaften. Diese werden ebenfalls durch den Kristallisationsvorgang spontan und vollständig verändert. Die optische Dichte, das ist die Refraktion der Kristalle, ist von derjenigen der zugehörigen Schmelze verschieden, und während dieselbe bei den Schmelzen in allen Richtungen gleich ist, trifft dies nur bei den Kristallen des regulären Systems zu, während bei allen anderen Kristallen die Refraktion in verschiedenen Richtungen verschieden ist. Sie sind „optisch anisotrop".

Eine vielfach recht erhebliche Aenderung erleidet das Volumen, was zumal bei dem Uebergang aus dem gasförmigen Zustand der Fall ist, wo die Kristallisation mit einer ganz außerordentlichen Kontraktion verknüpft ist. Bei der Kristallisation aus Schmelzen ist die Volumänderung erheblich geringer, sie kann sowohl in einer Volumabnahme, als in einer Volumzunahme bestehen, wie letzteres, z. B. bei der Erstarrung des Wassers der Fall ist. Bei der Kristallisation aus Lösungen findet ebenfalls im ganzen eine, wenn auch meist sehr geringe, Volumänderung statt, d. h. das Volum von Lösungsmittel plus gelöstem Stoff ist ein anderes als dasjenige der Lösung. Neben diesen meist sehr auffälligen Aenderungen ist der Kristallisationsvorgang noch mit einer Reihe anderer weniger auffallender Aenderungen verknüpft.

Vielfach erfährt die Farbe, in allen Fällen, wo es sich um Elektrizitätsleiter handelt, die elektrische Leitfähigkeit, bei der Entglasung von Gläsern die Härte, die Sprödigkeit und die Elastizität eine spontane Aenderung. Solange keine Kristallisation eintritt, ändern sich alle die bisher genannten Eigenschaften kontinuierlich mit der Temperatur, im Momente der Kristallisation wird diese Aenderung diskontinuierlich. Es kann daher im Prinzip eine jede dieser Eigenschaften dazu benutzt werden, um an ihrer spontanen Aenderung den Kristallisationseintritt zu bestimmen. In Praxi benutzt man hierzu am häufigsten einen Vorgang, den wir bisher noch nicht erwähnt haben, nämlich die Aenderung der inneren Energie. Die Materie hat im kristallisierten Zustand stets einen geringeren Energieinhalt als im nicht kristallisierten. Es findet also bei der Kristallisation Energieabgabe in Form von Wärme statt. (Latente Schmelzwärme, Kristallisationswärme, Sublimationswärme.) Die Wärmeabgabe kann thermometrisch bequem gemessen werden, und es dienen daher die thermometrischen Methoden in erster Linie dazu, um den Eintritt von Kristallisation, zumal aus Schmelzen zu bestimmen. Bei der Kristallisation aus Lösungen in Lösungsmitteln mit erheblichem Dampfdruck ist die thermometrische Methode nicht immer angebracht, da hier mit der Kristallisation bisweilen ein Freiwerden von Wärme nicht verknüpft ist, ja sogar Wärme aufgenommen werden kann. Dies rührt daher, daß bei dieser Art der Kristallisation neben dem Wärme liefernden Vorgang der Verfestigung, noch ein osmotischer energieverzehrender Vorgang einherläuft, der durch die Trennung des gelösten Stoffes vom Lösungsmittel bedingt ist. In diesen Fällen benutzt man am vorteilhaftesten, um das Einsetzen der Kristallisation mit Sicherheit zu erkennen, die diskontinuierliche Aenderung des Dampfdruckes der Lösung im Augenblicke der Kristallisation (Differentialtensimeter von Bremer-Frowein).

2. Die Bedingungen für das Eintreten von Kristallisation. Der Temperaturpunkt, bei dem Kristallisation einer Schmelze eintreten kann, heißt Kristallisations- oder Erstarrungspunkt. Er ist identisch mit demjenigen Punkt, bei dem umgekehrt die

Verflüssigung des betreffenden Stoffes eintritt, dem sogenannten Schmelzpunkt. Physikalisch ist er dadurch charakterisiert, daß in ihm Gleichgewicht zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze besteht. Oberhalb dieses Punktes kann daher eine Schmelze unter keinen Umständen kristallisieren. Die Erreichung des Schmelzpunktes ist also eine notwendige Bedingung für die Kristallisation. Es ist aber nicht notwendig, daß die Kristallisation bei dieser Temperatur auch tatsächlich eintritt, wie wir weiter unten sehen werden, sie kann vielmehr auch ausbleiben. Die Abkühlung der Schmelze bis auf den Schmelzpunkt ist also noch keine ausreichende Bedingung für das Eintreten von Kristallisation. Außer durch Abkühlung kann eine Schmelze unter Umständen auch bei konstanter Temperatur zur Kristallisation gebracht werden, durch Aenderung des Druckes. Wir hatten oben gesehen, daß mit dem Kristallisationsvorgang aus Schmelzen stets eine mehr oder weniger erhebliche Volumänderung verknüpft ist. Je nachdem nun ob dieselbe positiv oder negativ ist, wird auch der Schmelzpunkt durch Druck erhöht oder erniedrigt. Diese Erhöhung oder Erniedrigung kann quantitativ durch die nachstehende Formel wiedergegeben werden:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_1 - V_2)}{q}$$

hierin ist $\frac{dT}{dp}$ die Aenderung des Schmp. mit dem Druck. V_1 das Volum der Schmelze, V_2 dasjenige der Kristalle. T ist die in absoluter Zählung gerechnete Temperatur und q die Kristallisationswärme. Da q stets positiv ist, so wird für $V_1 > V_2$ $\frac{dT}{dp}$ positiv, für $V_1 < V_2$ $\frac{dT}{dp}$ negativ. So läßt sich z. B. berechnen, daß der Schmelzpunkt des Wassers, das beim Gefrieren eine Volumzunahme erfährt, durch einen Druck von 2200 Atmosphären auf —22° erniedrigt wird. Es ist also möglich Wasser direkt oberhalb dieser Temperatur durch Erhöhung des Druckes auf 2200 Atmosphären zum Schmelzen zu bringen. Andererseits wird der Schmelzpunkt des Schwefels, der sich beim Kristallisieren zusammenzieht, durch Steigerung des Druckes auf etwa 1300 Atmosphären von 120° auf 150° erhöht. Durch Drucksteigerung kann also der Schwefel bei einer Temperatur unterhalb 150° zur Kristallisation gebracht werden. Wie die angeführten Beispiele beweisen, gehört aber bei der Kristallisation von Schmelzen bereits ein recht erheblicher Druck dazu, um auch nur einigermaßen merkliche Aenderungen des Schmelzpunktes herbeizuführen. Außerordentlich ist dagegen der Einfluß von Druckänderungen auf die Temperatur, bei der Kristallisation aus dem dampfförmigen Zustande. Es ist dies dieselbe Temperatur, bei der umgekehrt unter dem angeführten Druck sich Kristalle des betreffenden Stoffes in Dampf verwandeln, die sogenannte Sublimationstemperatur. Auch für diese gilt eine der oben angeführten analoge Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_3 - V_2)}{-q}$$

worin $\frac{dT}{dp}$ die Veränderung der Sublimationstemperatur mit dem Druck V_3 das Volum des Dampfes —q die Sublimationswärme bedeuten.

Wegen der außerordentlich großen Differenz zwischen dem Volumen des Dampfes und demjenigen der daraus entstehenden Kristalle ist hier naturgemäß der Druckeinfluß sehr erheblich, und eine Druckerhöhung ist ein sehr geeignetes Mittel, um Kristallisation hervorzurufen. Man hat hier also zwei Wege zur Einleitung der Kristallisation: Entweder man erniedrigt die Temperatur bei konstant gehaltenem Druck bis unter die Sublimationstemperatur für diesen Druck, oder man erhöht den Druck bei konstant gehaltener Temperatur bis über den Sublimationsdruck für diese Temperatur. Ebenso wie bei der Kristallisation von Schmelzen, ist aber auch hier das Erreichen des Sublimationsdruckes bezw. der Sublimationstemperatur zwar eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für das Eintreten von Kristallisation.

Bei der Kristallisation aus Lösungen, speziell aus Lösungen in flüchtigen Lösungsmitteln, kann die Temperaturerniedrigung nicht immer zu einer Kristallisation führen. Druckänderungen werden hier nur in ganz untergeordnetem Maße eine Rolle bei der Einleitung von Kristallisation spielen. Ob ein fester Stoff aus einer Lösung kristallisiert oder nicht, hängt, in erster Linie von seiner Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel und von der gelösten Menge ab. Jeder für gewöhnlich feste Stoff ist in einer Flüssigkeit nur in begrenztem Maße löslich. Ist diese Grenze erreicht, so nennt man die Lösung gesättigt. Nur aus einer gesättigten Lösung kann Kristallisation erfolgen. Notwendig aber ist das Eintreten der Kristallisation auch aus einer solchen Lösung nicht, vielmehr kann auch hier dieselbe ausbleiben. Die Löslichkeit ist nun mit der Temperatur veränderlich, in einigen Fällen stark in anderen dagegen nur wenig und zwar sind Fälle zunehmender und solche abnehmender Löslichkeit bekannt. Man

kann also durch Temperaturänderung (Steigerung oder Abkühlung) eine Lösung zur Kristallisation bringen, wenn dieselbe so konzentriert ist, daß durch die Temperaturänderung die Sättigungsgrenze erreicht wird. Unter allen Umständen kann man aber die Bedingungen für eine Kristallisation schaffen, wenn man der Lösung bei unveränderter Temperatur fortgesetzt Lösungsmittel entzieht, also durch Verdampfung des Lösungsmittels.

Wie oben erwähnt, ist die Erreichung des Schmelzpunktes, des Sublimationspunktes oder des Sättigungspunktes, mit einem Wort des Gleichgewichtspunktes zwischen der kristallinischen und der nichtkristallinischen Phase eine notwendige aber noch nicht hinreichende Vorbedingung für das Auftreten derselben. Vielmehr ist es möglich, diese Grenzen weitgehend zu überschreiten, ohne daß Kristallisation eintritt. Man spricht dann von unterkühlten Dämpfen oder Schmelzen und von übersättigten Lösungen. Die Erscheinung der Unterkühlung wurde wohl zuerst von dem Danziger Physiker Fahrenheit[1]) entdeckt und zwar am Eise, während die ersten eingehenden Untersuchungen über die Uebersättigung von Lösungen etwa 50 Jahre später von dem Petersburger Apotheker Lowitz[2]) angestellt wurden. Auf die nahen Beziehungen zwischen diesen beiden Erscheinungen hat Berthollet hingewiesen. Ueber die Gründe für diese Ueberschreitungserscheinungen und die Mittel zu ihrer Beseitigung hat sich in der Folge ein reger Meinungsaustausch gebildet, an dem nacheinander Fahrenheit, Lowitz, Gay-Lussac, Violette, Schweigger, Gernez u. a. teilnahmen. Das definitive Resultat der Versuche aller dieser Forscher läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Zustand der Unterkühlung bezw. Uebersättigung nur durch Zusatz von Kristallen der entstehenden oder einer ihr isomorphen Form aufgehoben werden kann. Solche Zusatzkristalle nennt man Keime. Ueber die Größe der Keime, die notwendig sind, um Kristallisation hervorzurufen, sind von Ostwald[3]) Versuche angestellt worden, mit dem Ergebnis, daß dieselben sehr klein sein können. So genügte ein über einen Salolkristall gezogenes Haar, um in eine übersättigte Salolschmelze gebracht, augenblicklich in derselben Kristallisation hervorzurufen. Diese Eigenschaft verlor das Haar auch noch nicht, wenn es durch die Finger oder durch Fließpapier gezogen wurde. Die unterste Grenze, die noch Kristallisation auszulösen vermag, wird auf 10^{-8}—10^{-12} g geschätzt.

Es geht aus dem Gesagten ohne weiteres hervor, daß große Vorsichtsmaßregeln notwendig sind, um eine unbeabsichtigte Impfwirkung durch so kleine Kristallteile zu vermeiden, und daß es daher nicht immer leicht sein dürfte, festzustellen, ob eine Kristallisation auf eine solche Impfwirkung zurückzuführen ist. Immerhin darf als sicher festgestellt gelten, daß nur in einem begrenzten Intervall unter dem Schmelzpunkt bezw. über dem Sättigungspunkt Einführung von Keimen zur Hervorrufung von Kristallisation notwendig ist, während bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht unter allen Umständen spontane Kristallisation eintritt. Das Gebiet in dem nur durch Einführung von Keimen Kristallisation hervorgerufen werden kann, ist auch als metastabiles Gebiet bezeichnet worden. Ob dieses Gebiet tatsächlich scharf umgrenzt ist, und ob in demselben überhaupt keine freiwillige Kristallisation möglich ist, oder ob dieselbe hier nur so langsam erfolgt, daß wir sie nicht beobachten können, ist eine noch immer trotz aller in dieser Richtung angestellten Versuche und theoretischen Erörterungen nicht mit Sicherheit entschiedene Frage.

Interessant gestalten sich die Erscheinungen, wenn aus einer Lösung zwei verschiedene Salze sich ausscheiden können. So vermag aus einer Lösung von Natriumsulfat ein Salz, das Glaubersalz, mit zehn Molekülen Kristallwasser, und ein Salz mit sieben Molekülen Kristallwasser zu kristallisieren. Diese beiden Salze besitzen verschiedene Löslichkeit, und die Flüssigkeit kann infolgedessen in bezug auf nur eines derselben (schwerer lösliche), oder in bezug auf beide übersättigt sein. Ist ersteres der Fall, so wirken nur Kristalle der schwerer löslichen Form als Keim, ist letzteres der Fall, so bringt jede der beiden Salzarten nur ihre Form zur Kristallisation.

3. Die Vorgänge beim Kristallisieren, wenn Keime von außen nicht eingeführt werden (spontane Kristallisation). Es sei zunächst der Vorgang an Schmelzen besprochen. Läßt man eine solche Schmelze genügend langsam unter ihren Schmelzpunkt sich abkühlen, so wird bei einiger Entfernung von demselben die Kristallisation einsetzen. Diesem Vorgang muß ein anderer Vorgang vorausgegangen sein, nämlich die freiwillige Entstehung eines Kristallkeimes aus der Schmelze, ein Vorgang, den wir als kristallinische Urzeugung bezeichnen können. Ist dieser Keim einmal gebildet, so ist der weitere Verlauf des Vorganges der gleiche, als hätten wir den Keim von außen eingeführt, was wir weiter unten besprechen

[1]) Philos. trans. 1724 Nr. 382.
[2]) Nov. comm. Petropol. XI 271 (1794).
[3]) Z. f. phys. Ch. (1897) 22, 289.

werden. Es fragt sich also zunächst: wie kommt dieser erste Keim zustande. Experimentell läßt sich auf diese Frage wohl kaum eine entscheidende Antwort geben. Die kinetische Molekulartheorie hingegen, die stets mehr und mehr auch als experimentell fundierte Theorie betrachtet werden kann, wie sie wohl für den vorliegenden Fall zuerst von Coppet[1]) ausgesprochen wurde, stellt sich den festen Aggregatzustand als gegeben vor durch Schwingungen der Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen, in welchen sie durch Kohäsionskräfte festgehalten werden, während in dem flüssigen Zustand die Moleküle als frei beweglich gedacht werden. Es ist nun, um Kristallisation zu bewirken, das Vorhandensein eines Keimes erforderlich, der zwar sehr klein sein kann, wie wir oben gesehen hatten, immerhin verglichen mit den Molekülen noch erhebliche Dimensionen besitzen muß. Wird ein solcher Keim von außen nicht eingeführt, so muß er in der Flüssigkeit selbst durch das Zusammentreten mehrerer Moleküle in ganz bestimmter Orientierung entstehen. Dieses Zusammentreten wird um so leichter erfolgen, je größer die Zahl der Moleküle in der Raumeinheit, d. h. je höher die Konzentration und je rascher ihre Bewegung, d. h. je höher die Temperatur ist. Diese Erklärung kann scheinbar zunächst nur auf die Kristallisation aus Lösungen Anwendung finden. Geht man aber von der Vorstellung aus, daß in einer Schmelze immer nur eine ganz bestimmte Art von Molekülen zur Kristallisation befähigt ist, und daß die relative Menge dieser Moleküle mit sinkender Temperatur ständig wächst, so können wir die Schmelzen ohne weiteres als Lösungen solcher zur Kristallisation befähigter Moleküle in normalen Molekülen auffassen, und die oben angeführten Vorstellungen lassen sich dann auch auf Schmelzen übertragen. Der Erstarrungspunkt wird dann der Punkt, an dem eben Sättigung an den kristallisierbaren Molekülen vorliegt. Aber wenn wir diese letztere Ansicht auch nicht gelten lassen wollen, so können wir doch ohne weiteres die molekularkinetische Anschauung auch auf Schmelzen übertragen. Wir brauchen uns den Schmelzpunkt nur dadurch gegeben vorzustellen, daß in ihm ebensoviele Molekülgruppen sich bilden als zerfallen; je weiter wir daher unter den Schmelzpunkt gelangen, um so größer wird die Wahrscheinlichkeit, daß sich auch eine Gruppe von der erforderlichen Größe und Form bildet, daß sie als Keim dienen kann.

Wie leicht einzusehen ist, werden die beiden oben angeführten Einflüsse beim Abkühlen einer Schmelze und ebenso einer solchen Lösung, bei der die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, einander entgegenwirken. Es ist daher vorauszusehen, daß es ein bestimmtes Temperaturintervall geben wird, in dem der Einfluß der Konzentrationszunahme überwiegen wird, und infolgedessen die Wahrscheinlichkeit für die Keimbildung zunehmen und ein anderes Intervall, in dem die Abnahme der Molekularbeweglichkeit überwiegen und somit die Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Temperatur abnehmen wird. Bei Schmelzen kommt bei sinkender Temperatur noch bewegungshemmend die stark anwachsende innere Reibung in Betracht, ein Einfluß, der bei Lösungen nicht sonderlich ins Gewicht fällt.

Die experimentellen Untersuchungen, namentlich G. Tammanns[1]), stehen mit der eben geäußerten Auffassung durchaus im Einklang. Tammann fand bei einer großen Anzahl von Untersuchungen, die er mit verschiedenen leicht unterkühlbaren Schmelzen anstellte, indem er die in einer bestimmten Zeit pro Flächeneinheit gebildete Zahl von Kristallisationszentren abzählte und diese Zahl der spontanen Kristallisationsgeschwindigkeit proportionalsetzte, daß diese Kristallisationsgeschwindigkeit zunächst im Schmelzpunkt und auch noch in einer mehr oder weniger erheblichen Entfernung unter demselben = null ist, daß sie dann aber sehr stark mit wachsender Unterkühlung zunimmt, durch ein Maximum geht, um dann wieder abzunehmen und schließlich in einer genügenden Entfernung vom Schmelzpunkt wieder gleich null zu werden. Diese Erscheinung ist in der Figur 1 graphisch wiedergegeben. Die Messungen beziehen sich auf Betol, das bei einer Temperatur von 91° C schmilzt, und zwar gilt die mit 1 bezeichnete Kurve für reines Betol. Man ersieht, daß erst bei einer Temperatur von ca. 35° also bei einer Unterkühlung von etwa 55° die in 2 Minuten gebildete Kernzahl meßbar wird, daß das Maximum der spontanen Kristallisationsgeschwindigkeit bei einer Unterkühlung von etwa 70° erreicht wird, und daß unterhalb etwa —5 bis —10° also bei einer Unterkühlung von rund 100° die Keimbildungsgeschwindigkeit wiederum auf null abgesunken ist. Um die Zahl der gebildeten Keime sichtbar zu machen, benutzte Tammann einen Kunstgriff; er „entwickelte“ die Schmelze, indem er sie auf eine dicht unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzte. Hierbei vergrößerten sich die gebildeten Kristallkeime durch Wachsen, so daß sie für das bloße Auge, oder wenigstens im Mikroskop sichtbar wurden. Figur 2

[1]) Ann. d. chem. phys. (5) 6, 275 (1875).

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen“ S. 148ff.

zeigt eine solche „entwickelte“ Betolplatte. Verunreinigungen wirken auf die spontane Kristallisationsgeschwindigkeit stark verändernd ein, und zwar findet in den meisten Fällen eine Erhöhung vereinzelt aber auch eine Verminderung statt. So wird die im Maximum gebildete Kernzahl durch 0,1% Anissäure bereits auf das dreifache erhöht. Merkwürdigerweise wirken auch unlösliche Stoffe stark erhöhend auf die maximal gebildete Kernzahl, wie aus den Kurven 2 bis 5 der Figur 1 sich ergibt, die sich der Reihe nach auf Zusätze von 0,5% Schmirgel 0,5% Bergkristall, 0,5% Feldspat und 0,5% geschmolzenen Feldspat beziehen. Die Lage des Maximums wird durch die Zusätze nicht erheblich verändert, ebensowenig wird durch dieselben eine erhebliche Erweiterung des Gebietes der spontanen Kristallisation bewirkt, was mit der oben besprochenen Tatsache harmoniert, daß fremde Zusätze eine Aufhebung der Unterkühlung in einem Gebiet, in dem spontan keine Kristalle entstehen, nicht zu bewirken vermögen.

Für die spontane Kristallisation aus Lösungen und aus Dämpfen sind die Bedingungen experimentell kaum mit nennenswertem Erfolge untersucht worden. Wir werden aber wohl kaum fehl gehen, wenn wir annehmen, daß hier ganz analoge Bedingungen vorliegen dürften. Der Grund, daß hier die Untersuchungen keinen eindeutigen Erfolg gezeitigt haben, liegt darin, daß bei den Lösungen die Ueberschreitungsintervalle meist viel geringer sind als bei vielen Schmelzen, und daß fernerhin die Bildung von Keimen durch lokale Verdampfung des Lösungsmittels viel schwerer zu vermeiden ist.

4. Die Vorgänge beim Kristallisieren, wenn Keime von außen eingeführt werden, oder sich von selbst gebildet haben (fortschreitende Kristallisation). Wird ein Keim in eine übersättigte Lösung gebracht, so hebt er die Uebersättigung auf und bringt somit alles über den Sättigungspunkt gelöste zur Abscheidung. Bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln kann man es hierbei leicht bewirken, daß sich die ganze ausgeschiedene Masse an dem eingeführten Keime abscheidet. Diese Abscheidung erfolgt so, daß die abgeschiedene Substanz sich parallel an den Keim anlagert, ihn vergrößernd, ohne seine Form und seine Symmetrieverhältnisse zu ändern. Wir sagen der Kristall wächst. Der Kristall wirkt also gewissermaßen richtend auf die in seiner Umgebung befindlichen Moleküle, eine richtende Wirkung, die man z. B. bei den weichen Kristallen des Cholesterinbenzoates direkt beobachten kann. Ein kleiner Kristall, der hier in die Nähe eines großen kommt, richtet sich sofort nach diesem, bevor die beiden durch Verschmelzen ein einziges Individuum bilden. Ebenso kann man beobachten, daß Stoffe,

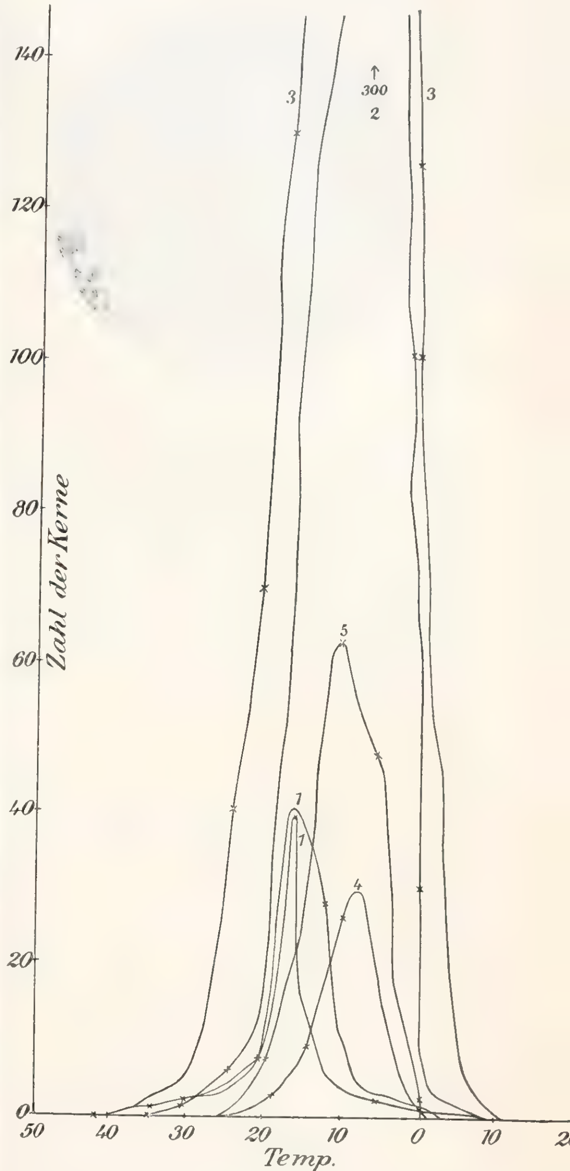


Fig. 1.

die kristallographisch ähnlich sind, wenn sie aus ein und derselben Lösung kristallisieren, Gebilde geben, in denen der eine Stoff mit dem anderen parallel verwachsen ist.

Läßt man einen Keim in einer ungerührten Lösung wachsen, so wird er nach einiger Zeit den Ueberschuß in seiner Umgebung aufgezehrt haben; aus der weiteren Um-

gebung diffundiert neue Substanz an den Kristall heran und so verbreitert sich ständig um ihn herum eine Zone geringerer Konzentration. Das kann man sehr deutlich sichtbar machen, wenn man einen gefärbten Stoff aus einem nicht gefärbten Lösungsmittel kristallisieren läßt und durch Zusatz zäher Stoffe die Diffusion in der Lösung vermindert. Um den Kristall herum bildet sich allmählich ein hellerer Hof, der sogenannte Kristallisationshof.

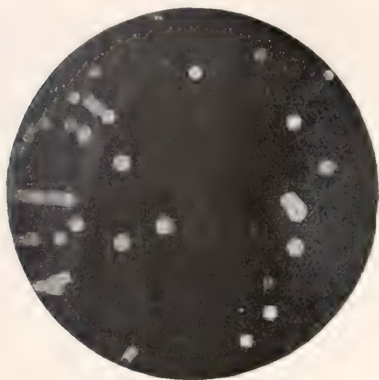


Fig. 2.

Eingehende quantitative Untersuchungen über das Wachstum eines Keimes in einer Schmelze, speziell seine Wachstumsgeschwindigkeit sind zuerst von Gernez[1]) angestellt worden. Die unterkühlte Schmelze befand sich in einem mit Skala versehenen U-Rohr. Durch Impfen wird an einer Stelle dieses Rohres Kristallisation bewirkt und das Fortschreiten der Grenzschicht in der Zeiteinheit beobachtet. Seine Versuche stellte Gernez am rhombischen Schwefel und am gelben Phosphor an. In beiden Fällen fand er eine starke Zunahme der fortschreitenden Kristallisationsgeschwindigkeit — wir wollen für dieselbe die allgemein übliche Abkürzung K. G. benutzen — mit wachsender Unterkühlung, d. h. also mit abnehmender Temperatur. Auch Moore[2]) bestätigte diese Befunde von Gernez. Diese Beobachtungen erregten anfangs Befremden, nachdem man gewohnt war, Reaktionsgeschwindigkeiten mit abnehmender Temperatur abnehmen zu sehen. Nun erstreckten sich aber die Versuche von Gernez und Moore nur über Unterkühlungsintervalle von etwa 20⁰.

Tammann und Friedländer[3]) fanden im Benzophenon einen Stoff, der sich mit Leichtigkeit bis zu 100⁰ unter seinen Schmelzpunkt abkühlen läßt, ohne spontan zu kristallisieren, und sie konnten erweisen, daß bei dieser Unterkühlung die K. G. praktisch gleich Null wird.

Bei etwas geringerer Unterkühlung wird die K. G. merklich und steigt mit Zunahme der Temperatur an. Von diesem Ende aus betrachtet scheinen also die Befunde denen von Gernez und Moore direkt zu widersprechen. Mißt man aber über das ganze Unterkühlungsintervall, so lassen sich im wesentlichen drei verschiedene Gebiete unterscheiden, die am einfachsten durch die Figur 3 wiedergegeben werden. In dem Intervall A wächst konform mit den Befunden der älteren Forscher die K. G. mit steigender Unterkühlung, also sinkender Temperatur, in dem Intervall B bleibt dieselbe konstant und in dem Intervall C nimmt sie rapide ab. Die Größe des Intervalles B variiert stark von Stoff zu Stoff, und kann sich eventuell zu einem einzigen Maximum zusammenziehen, wie dies z. B. beim Salipyrin der Fall ist.

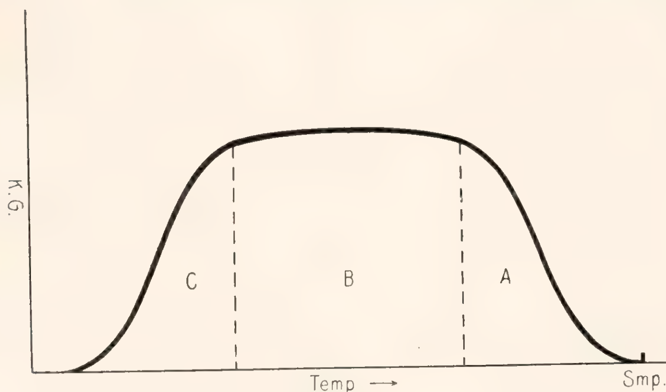


Fig. 3.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist gleichfalls von Tammann gegeben worden. Im Intervall A, bei hohen Temperaturen, ist die wahre K. G. sehr groß, das Gefälle zwischen der Temperatur der Schmelze und der Temperatur des Bades sehr klein, so daß die durch den Kristallisationsvorgang frei werdende Wärme nicht rasch genug abgeführt werden kann und infolgedessen die Kristallisation hemmt. Je weiter wir

[1]) Compt. rend. 95 S. 1278 (1882).

[2]) Z. f. phys. Chem. 12 S. 545 (1893).

[3]) Kristallisieren und Schmelzen S. 133ff.

uns vom Schmelzpunkt entfernen, um so geringer werden diese Einflüsse. Im Intervall B wird die frei werdende Kristallisationswärme rasch genug abgeführt, so daß hier in der Grenzschicht immer die Temperatur des Schmelzpunktes herrscht. Die maximale gemessene K. G. gibt daher die wahre K. G. bei der Temperatur des Schmelzpunktes wieder. Im Intervall C schließlich genügt die Kristallisationswärme nicht mehr um die Grenzschicht auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erwärmen und wir messen daher wieder die K. G. bei tieferen Temperaturen als der Schmelzpunkt, die wie alle chemischen Vorgänge rasch mit der Temperatur abnimmt.

Dieser Erklärung fügen sich wohl die meisten der von Tammann untersuchten Fälle. Es sind aber auch eine Reihe von Kristallisationen von Schmelzen untersucht worden, die durch die Tammansche Theorie sicherlich nicht erklärt werden können. So zeigen z. B. die Schmelzen von Kieselsäureanhydrid und von verschiedenen Silikaten unmittelbar in der Nähe ihres Schmelzpunktes eine so geringe fortschreitende Kristallisationsgeschwindigkeit, daß sie auch bei Gegenwart der kristallisierten Phase, selbst nach Tagen nur unmerklich kristallisiert sind. Diese Stoffe zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, daß ihre Schmelzen in der Nähe des Schmelzpunktes sehr zähflüssig, ja nahezu fest sind. Es liegt daher nahe die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung mit der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in solchen Systemen in Zusammenhang zu bringen. Erinnern wir uns nun an die weiter oben gegebene Möglichkeit, Schmelzen als Lösungen einer Molekülart in einer anderen aufzufassen, so wird die Rolle, die die Diffusionsgeschwindigkeit bei der Kristallisation von Schmelzen spielen kann, ohne weiteres verständlich.

Eine sehr maßgebende Rolle spielt aber die Diffusion bei der Kristallisation aus Lösungen. Diese Tatsache ist nach dem Seite 13 Gesagten leicht verständlich. Ein Kristall in einer übersättigten Lösung wird zunächst die unmittelbar in seiner Umgebung befindliche Substanz zur Kristallisation bringen. Die Lösung in dieser Gegend wird daher stets gesättigt sein. Es kann nun weitere Kristallisation nur dadurch hervorgerufen werden, daß neue übersättigte Lösung an den Kristall diffundiert. Erfolgt, was zunächst sehr wahrscheinlich ist, der Vorgang der Abscheidung, also der eigentliche Kristallisationsvorgang rasch, im Vergleich zu dem Diffusionsvorgang, so wird das Tempo der Kristallisation lediglich durch den letzteren bedingt sein.

Nun ist es aber möglich durch Rühren der Lösung die Diffusion an den Kristall erheblich zu beschleunigen, und es erhebt sich die Frage, ob man durch eine hinreichend verstärkte Rührgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit so groß machen kann, daß sie nicht mehr für die Geschwindigkeit des Vorganges maßgebend wird, daß also die wahre K. G. von der Diffusionsgeschwindigkeit überholt wird. Nernst und Brunner[1]) haben diese Frage dahin beantwortet, daß der Vorgang in der Grenzschicht mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verläuft, und daß somit stets die Diffusionsgeschwindigkeit für den Vorgang maßgebend bleibt.

Allerdings haben Nernst und Brunner ihre Untersuchungen an dem Vorgang der Auflösung angestellt, aber sie wollten deren Ergebnisse auf alle heterogenen Vorgänge ausgedehnt wissen. Ihre Auffassung genauer präzisiert war die, daß um den sich lösenden Kristall und entsprechend um den wachsenden Kristall stets eine dünne Schicht besteht, in der die Konzentration der Sättigung herrscht. Die Dicke dieser Schicht ist von der Rührgeschwindigkeit abhängig, die Diffusion durch dieselbe bedingt die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Auffassung konnte für den Auflösungsvorgang fast ausnahmslos bis zu den höchsten Rührgeschwindigkeiten bestätigt werden mit der Abänderung, daß oberhalb bestimmter Rührgeschwindigkeiten die Dicke der Diffusionsschicht offenbar sich nicht mehr merklich ändert. Man muß annehmen, daß dieser unveränderliche Teil der Diffusionschicht nicht wie der veränderliche durch Reibung, sondern durch molekulare Kräfte, durch Adsorption von dem Kristall festgehalten wird. Für den Kristallisationsvorgang konnte dagegen die Nernst-Brunnersche Auffassung nur in einzelnen Fällen bestätigt werden; in diesen Fällen verlief der Kristallisationsvorgang dem der Auflösung ganz analog, die Kurven der Auflösung und Abscheidung waren zueinander vollkommen spiegelbildlich gleich. In den meisten Fällen aber ergab sich für den Kristallisationsvorgang ein Verhalten, das nicht durch die Theorie erklärt war. Die Kristallisation verläuft hier erheblich langsamer, oft mehr als zehnmal so langsam als die Auflösung. Dabei gehorcht der Vorgang hier auch einem anderen Zeitgesetz, so daß es mit Sicherheit als erwiesen angesehen werden kann, daß in diesen Fällen der Vorgang nicht durch die Diffusion geregelt wird.[2]) Es dürfte wohl eine plausible Annahme sein, daß in allen diesen Fällen, ähnlich wie es bei der Kristallisation der Silikate und des Quarzes aus ihren Schmelzen

[1]) Z. f. phys. Chem. 47, 56.

[2]) Marc, Ztschr. f. phys. Ch. Bde.: 61, 67, 68, 73, 75, 79.

angenommen wurde, neben dem Kristallisationsvorgang noch ein molekularer, also spezifisch chemischer Vorgang einhergeht. Jedenfalls ist es von Bedeutung, daß die Vorgänge der Auflösung und der Kristallisation, nicht wie man erwarten würde, symmetrisch sind, sondern vielfach ganz verschiedenen Gesetzen gehorchen.

Wie wir oben gesehen hatten, hört bei genügend tiefen Temperaturen unter dem Schmelzpunkt bei Schmelzen sowohl die spontane Bildung von Kristallisationszentren als auch die fortschreitende Kristallisation praktisch ganz auf, und es gelingt vielfach durch rasches Abkühlen von Schmelzen diese in das betreffende Unterkühlungsgebiet zu bringen, ohne daß bei den Zwischentemperaturen Kristallisation eingetreten wäre. Man erhält auf diese Weise amorphe, scheinbar dauernd stabile, feste Gebilde, die sogenannten Gläser. Ueber die Fähigkeit, durch rasches Abkühlen leicht unterkühlt zu werden, gibt folgende von Tammann gegebene Tabelle Aufschluß: von 153 Stoffen ließen sich

22 oder 14% um nicht mehr als 10° einige Sekunden lang unterkühlen,

54 oder 35% um 10 bis 20° einige Sekunden lang unterkühlen,

19 oder 13% um mehr als 20° eine Minute lang unterkühlen,

59 oder 38% konnten im glasigen Zustand erhalten werden.

Ganz besonders eignen sich natürlich zur Unterkühlung die langsam kristallisierenden Stoffe wie Quarz und die meisten Silikate, namentlich die Erdalkalisilikate, die denn auch das Material zu unseren technischen Gläsern liefern. Solche amorph erhaltenen unterkühlten Schmelzen zeigen im allgemeinen keine merkliche Kristallisationstendenz mehr bei gewöhnlicher Temperatur. Werden sie aber auf Temperaturen erwärmt, bei denen bereits eine meßbare spontane und eine ebenfalls merkliche fortschreitende Kristallisationsgeschwindigkeit herrscht, so wird die ausgebliebene Kristallisation eintreten können, zumal auch, wenn bei der vorhergegangenen raschen Abkühlung sich bereits unmerklich kleine Keime gebildet hatten, die Gläser entglasen. Hierbei beobachtet man meistens ganz analoge Erscheinungen, wie sie Tammann bei seiner Untersuchung der Keimbildung beschrieben hat (Fig. 2), es geht die Kristallisation von einzelnen Zentren aus, die sich durch allseitiges Wachsen zu kugelförmigen Aggregaten auswachsen, den sogenannten Steinen der Glastechnik. Diese verhängnisvollen Steine treten in der Glastechnik besonders dann auf, wenn Gläser, zum Zweck der Beseitigung von Spannungen einer Wiedererwärmung unterworfen werden. Auch bei den natürlichen Gläsern, den Obsidianen, Lipariten und Trachyten ist häufig eine solche Steinbildung zu beobachten. Von dieser Entglasung durch Wärme ist streng diejenige zu unterscheiden, die viele Gläser durch äußere Einflüsse wie Feuchtigkeit, Luft, Kohlensäure und andere chemische Agentien erleiden und der ein rein chemischer Vorgang zugrunde liegt. Die Besprechung dieser Vorgänge gehört nicht hierher.

Ebenso wie die spontane, ist auch die fortschreitende K. G., in starkem Maße von der Beimengung von Verunreinigungen abhängig. Für Schmelzen wurde dieses zu erst von Bogojavlenski[1]) dargetan. So ergab sich z. B. für Benzil, daß seine K. G. durch Beimengungen von 0,1% Benzophenon um etwa 10%, und durch 8% Benzophenon auf etwa die Hälfte erniedrigt wird. Eingehende Untersuchugnen sind auch von Pickardt[2]) angestellt worden, deren Resultat erst weiter unten besprochen werden soll.

Die K. G. aus Lösungen ist ganz außerordentlich von der Anwesenheit von Beimengungen abhängig, wie dies von Marc und Wenk[3]) gezeigt worden ist.

Bereits ein Gehalt von nur 0,05% Chinolingelb oder Ponceaurot setzte die Kristallisation einer um mehr als 15% übersättigten Kaliumsulfatlösung so stark herab, daß selbst nach 6 Stunden trotz der Anwesenheit zahlreicher zugesetzter Kristallkeime keine meßbare Kristallisation eingetreten war, während bei Abwesenheit von Farbstoff, aber unter sonst ganz gleichen Bedingungen, wenige Minuten genügten, um die Uebersättigung vollständig aufzuheben. Andere Farbstoffe erwiesen sich als fast oder vollständig wirkungslos. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß nur solche Zusätze verlangsamend auf den Kristallisationsvorgang wirken, die von den Kristallen adsorbiert werden. Dies sind aber eine Reihe von Farbstoffen, die verschieden sind, bei den verschiedenen Kristallarten, und eine Anzahl von Kolloiden wie Gummi arab., Gelatine, Stärke, Eiweiß u. a. mehr, von denen ebenfalls erwiesen worden ist, daß sie stark verlangsamend auf die Kristallisation einwirken.

Es lag also nahe anzunehmen, daß zwischen der Adsorbierbarkeit und der die Kristallisation hemmenden Wirkung enge Beziehungen bestehen, und diese Annahme ließ sich noch dadurch bestärken, daß zwischen Konzentration des Zusatzes und bremsender Wirkung ein gleicher Zusammenhang gefunden wurde, wie zwischen Kon-

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 27, 585 (1898).
[2]) Ztschr. f. phys. Ch. 42, 17 (1902).
[3]) Ztschr. f. phys. Ch. 68, 104 (1909); Ztschr. f. Kristallogr. 47 S. 125 (1909).

zentration und adsorbierter Menge. Es bremsen also die kolloiden Zusätze dadurch, daß sie an den Keimen adsorbiert werden, und dadurch die Konzentration der kristallisierbaren Substanz selbst in unmittelbarer Nähe des Keimes verringern. Daß nicht einfach ein mechanisches Abschließen des Keimes gegen die Umgebung durch den adsorbierten Zusatz stattfindet, geht daraus hervor, daß die Geschwindigkeit der Auflösung durch die Zusätze nicht erheblich oder gar nicht geändert wird.

Anschließend an die hier beschriebenen an Lösungen gemachten Erfahrungen hat Freundlich[1]) die Messungen von Pickardt[2]) über die Beeinflussung der K. G. in Schmelzen durchgerechnet und gelangt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß auch hier zwischen der bremsenden Wirkung der Zusätze und ihrer Konzentration die gleichen Beziehungen bestehen, wie zwischen adsorbierter Menge und Adsorption. Auch dieses Resultat ließe sich nur verstehen, wenn man die Schmelzen, wie weiter oben auseinandergesetzt, als Lösungen auffaßt. Tammann[3]) gibt neuerdings eine andere Erklärung für die von Pickardt beobachteten Beziehungen. Er zeigt, daß man dieselben unter der Annahme berechnen kann, daß durch den Zusatz zufolge des Raoult van't Hoffschen Gesetzes der Schmelzpunkt erniedrigt wird, daß also die maximale K. G., die ja der Temperatur des Schmelzpunktes entspricht, bei tieferer Temperatur verläuft, als in der reinen Schmelze, und daß sie deswegen langsamer verläuft. Für diese Auffassung spräche auch der Befund Pickardts, daß von 32 Stoffen 26 in äquimolekularer Konzentration die gleiche Wirkung hatten, was ja von dem Raoult van't Hoffschen Gesetz postuliert wird, während nur 5 eine zu kleine und einer eine zu große Wirkung ausübte. Diese Abweichungen erklärt Tammann durch spezifische Wirkungen der Zusätze, wie sie z. B. durch Bildung von Mischkristallen in geringem Maße mit der Hauptsubstanz bedingt wären. Den Einfluß von Zusätzen solcher Stoffe, die mit der Hauptsubstanz teilweise oder in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden können, haben Bogojavlenski und Sacharow[4]) untersucht.

5. Direkte Beobachtungen über den Kristallisationsvorgang und das Aussehen der verschiedenen Produkte in den einzelnen Stadien der Kristallisation. Eingehende Untersuchungen über diesen Punkt sind wohl zuerst von Vogelsang[5]) angestellt worden. Vogelsang ließ unter dem Mikroskop sich verschiedene Kristallisationsvorgänge abspielen, und zwar unter solchen Bedingungen, daß der Vorgang möglichst langsam erfolgte. Er behandelte experimentell zunächst nur die Abscheidung aus Lösungen und zwar Schwefel aus Schwefelkohlenstofflösung und kohlensauren Kalk aus wäßriger Lösung.

Um den Kristallen bei ihrer Ausbildung ein erhebliches Hindernis entgegenzusetzen und diese dadurch zu verlangsamen, erhöhte er die innere Reibung stark, indem er das Lösungsmittel mit Kanadabalsam vermischte. Auf diese Weise erhielt er der Reihe nach die verschiedensten Entwickelungsvorgänge bei der Bildung von Kristallen. Die hierbei erzielten gewissermaßen embryonalen Kristalle nennt Vogelsang Kristalliten.

Auf der niedrigsten Entwickelungsstufe stellen sich die Kristalle als kleine kugelförmige Teilchen dar, die Globulite genannt werden. Diese Kügelchen reihen sich durch Molekularattraktion zu Schnüren aneinander, die als Margarite bezeichnet werden. Diese Schnüre gruppieren sich dann weiter unter gewissen Bedingungen zu fein dendritischen und strahligen Aggregaten. Die einzelnen Margariten bilden dabei meist ganz bestimmte Winkel gegeneinander. Nebenbei findet man vielfach Büschel haarförmiger Kristallindividuen „Trichite". Im weiteren Entwickelungsstadium treten dann an Stelle der rundlichen Globuliten längliche bis nadlige aber immer noch gerundete Bestandteile, die als Longulite bezeichnet werden, aus denen sich im weiterem Verlauf feine Kristallnadeln und schließlich regelrechte kantige Kristalle entwickeln. Die Fähigkeit, in kristallitischer Form sich abzuscheiden, ist bei den verschiedenen Stoffen sehr verschieden und wird von Vogelsang, wohl nicht mit Unrecht, mit einer gewissen Instabilität der kristallisierenden Systeme in Zusammenhang gebracht. Solche Kristalliten zeigen sich vielfach an natürlichen Eiskristallen sowie an Schliffen künstlicher und natürlicher Gläser sowie an Schlacken. An solchen Schliffen konnten noch viel eingehender alle Uebergangsformen zwischen den primitiven Globuliten und den fertig ausgebildeten Kristallen beobachtet werden. Uebergangszustände zwischen diesen Kristalliten und den fertig ausgebildeten Kristallen bezeichnet Vogelsang als „Mikroliten".

Es scheint kaum zweifelhaft, daß kristallitische Abscheidung in ihren verschiedenen Stufen vorzüglich dadurch hervorgerufen wird, daß die fortschreitende Kristallisation stark gehemmt wird, während die spontane nicht oder nicht wesentlich beeinflußt wird, und es wird verständlich, daß in stark

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 75 245 (1910).
[2]) l. c.
[3]) Ztschr. f. phys. Ch. 81, 171 (1912).
[4]) Protokolle der Naturforschergesellschaft d. Universität Jurjew. 15, 197 (1906).
[5]) Die Kristalliten. Bonn 1875.

labilen Systemen, bei denen also eine spontane Kristallisation besonders leicht erfolgt, diese Kristallitenbildung besonders häufig ist. Außer durch Zusatz von stark die Diffusion hemmenden Stoffen, wie dies hier geschehen ist, kann, wie wir oben sahen, auch durch Zusatz gewisser kolloidaler Verunreinigungen die fortschreitende Kristallisation stark herabgemindert werden, ohne die spontane Keimbildungsfähigkeit zu beeinflussen und es ist daher nicht wunderbar, wenn solche Zusätze ebenfalls Kristallitenbildung befördern. Wir kommen weiter unten noch darauf zurück. Eine unvollständige Kristallbildung wird auch dadurch bewirkt, daß Abscheidung aus genügend starken Uebersättigungen stattfindet, ohne daß für einen entsprechend raschen Konzentrationsausgleich gesorgt wird. Hierbei wird im allgemeinen ein besonders verstärktes Kanten- und Eckenwachstum bemerkbar, was auf Grund der Figur 4, die der Molekularphisik

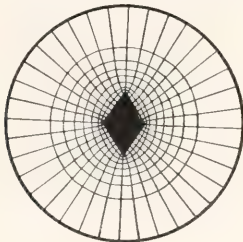


Fig. 4.

von O. Lehmann entnommen ist, leicht zu erklären ist. Längs der Kristallflächen herrscht, wie wir ja gesehen hatten, stets infolge der sofort erfolgenden Kristallisation die Konzentration der Sättigung, auf einer in einiger Entfernung vom Kristall gedachten Kugelschale, durchweg die gleiche Uebersättigung. Es besteht also zwischen der Konzentration in dieser Kugelschale und derjenigen an dem Kristall ein Konzentrationsgefälle, das an den Kanten und Ecken besonders steil ist. Infolgedessen wird hier besonders lebhafte Diffusion, demnach aber auch besonders rasches Wachsen stattfinden. Man versteht ohne weiteres, daß dieser Einfluß um so geringer sein wird, je geringer das Konzentrationsgefälle überhaupt, je geringer also die Uebersättigung der Lösung ist.

Die Resultate dieses bevorzugten Ecken- und Kantenwachstums sind die sogenannten Kristallskelette, zu denen auch die bekannten treppenförmigen Salzkristalle, sowie die zahlreichen Kristalldendriten gehören, wie man sie besonders erhält, wenn rasche Kristallisation längs einer Fläche stattfindet (Eisblumen).

Gerade das entgegengesetzte Ziel als das von Vogelsang befolgte, nämlich das Erzielen möglichst vollkommener allseitig gleichmäßig ausgebildeter Kristalle, wird häufig erstrebt, es ist Gegenstand der sogenannten „Kristallzüchtung". Es ist verständlich, daß man hierbei gerade die leichte Keimbildung zu vermeiden sucht und große fortschreitende K. G. anstreben wird. Zu diesem Zweck sucht man bei möglichst geringen Uebersättigungen zu arbeiten, das Bilden von Kriställchen an den Wandungen der Gefäße oder auf der Oberfläche zu vermeiden, die in die Lösung fallen und hier als Keim dienen könnten, durch sorgfältiges Filtrieren die Lösung von etwa gebildeten Kristallkeimen zu befreien, Temperaturschwankungen, die eine lokale Kristallabscheidung hervorrufen könnten, nach Möglichkeit auszuschließen. Andererseits sucht man alle Verunreinigungen, die eine Verlangsamung der fortschreitenden K. G. bewirken könnten, nach Möglichkeit zu entfernen, und diese fortschreitende K. G. durch Beförderung der Diffusion zu erhöhen und letztere für alle Teile möglichst gleichmäßig zu erhalten, was durch gutes Rühren bewirkt werden kann. Als Keim benutzt man einen oder vereinzelte möglichst gut ausgebildete Kristalle, deren Oberfläche sorgfältig rein gehalten werden muß. Bei peinlicher Berücksichtigung solcher Bedingungen gelingt es bisweilen von gewissen Stoffen recht erhebliche gut ausgebildete Kristalle zu züchten, und der Referent entsinnt sich gelegentlich einer Ausstellung einen Alaunkristall von etwa 50 cm Oktaederkantenlänge gesehen zu haben. Es handelte sich allerdings um Chromalaun, bei dessen Undurchsichtigkeit etwa vorhandene Einschlüsse nicht entdeckt werden konnten.

Im allgemeinen kann man aber sagen, daß das Problem der Kristallzüchtung noch längst nicht gelöst ist, und, daß es häufig nicht gelingen will, selbst bei größter Sorgfalt gut ausgebildete, namentlich optisch einwandfreie, Kristalle von einigermaßen erheblichen Dimensionen zu erhalten, während in anderen Fällen eine stehengelassene, vergessene, oder ohne jede Sorgfalt behandelte Lösung die schönsten Exemplare liefert. Es ist evident, daß noch eine Reihe von Einflüssen bei der Kristallisation in Betracht gezogen werden müssen, deren Tragweite wir noch kaum zu ermessen vermögen, ja die uns zum Teil wohl noch gar nicht bekannt sind. So kann z. B. häufig die Beobachtung gemacht werden, daß in geräumigen Gefäßen unter sonst gleichen Bedingungen erheblich größere Kristallindividuen entstehen, als in kleinen Gefäßen, eine Beobachtung, die bereits von Goethe beschrieben worden ist.

Einen ganz besonders starken Einfluß auf die Ausbildung von Kristallen haben Beimengungen und Verunreinigungen, die in der Lösung enthalten sind. Untersuchungen, die diese Auffassung belegen, sind in außerordentlicher Anzahl vorhanden. Man kann hierbei zwei Arten der Beeinflussung unterscheiden. Gewisse Zusätze bewirken lediglich Verzerrungen des Kristallhabitus, begünstigen nadelförmige oder blättrige Abscheidung, andere dagegen bewirken das Auftreten ganz neuer Formen, die bei Abwesenheit der Verunreinigung nicht in merklicher Weise entstehen.

Zu diesen letzteren gehört zum Beispiel die oktaedrische Ausbildung des Steinsalzes bei Gegenwart gewisser Zusätze, z. B. des Harnstoffes, wie es zuerst wohl von Abbé Hauy realisiert worden ist, oder die Abscheidung des normalerweise als Oktaeder auftretenden Alaunes als Würfel, einer Form, in der dieser von Leblanc[1]) erhalten worden ist. Diese Erscheinung ist von A. Ritzel[2]) erklärt worden. Sie ist bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der Formen eine Verschiedenheit, die durch den Zusatz ausgeglichen und durch weiteren Zusatz in ihr Gegenteil verkehrt wird. So fand er, daß in reiner wässeriger Lösung die Oktaederfläche des Chlornatriums löslicher ist als die Würfelfläche, während in einer 10% Harnstoff enthaltenden Lösung die Löslichkeit der Würfelfläche größer ist. Bei einem etwa 5% enthaltenden Gemisch war die Löslichkeit der beiden Formen gleich. In der Gegend von 5% Zusatz erhielt Ritzel dementsprechend auch meist beide Formen nebeneinander, während bei kleineren Zusätzen ausschließlich Würfel, bei größeren ausschließlich Oktaeder entstanden.

Der andere Fall, daß die Form durch Zusätze nicht verändert wird, wohl aber der Habitus in mehr oder weniger starkem Maße, ist ebenfalls sehr häufig beobachtet worden. Besonders stark ist der formverzerrende Einfluß von einigen Kolloiden, sowie von gewissen Farbstoffen wie dies bereits von O. Lehmann[3]) und von Retgers[4]) und neuerdings von Marc und Wenk[5]) festgestellt worden ist. Die letzteren haben eine Theorie für diese Erscheinung gegeben. Es ließ sich nämlich zeigen, daß die den Kristallhabitus verändernden Zusätze alle auch dieselben waren, die die K. G. in so starkem Maße herabsetzten, und der Schluß lag nahe, diese beiden Tatsachen in Zusammenhang zu bringen. Nimmt man an, was durch spätere spezielle Untersuchungen auch bestätigt worden ist, daß die verschiedenen Flächen verschieden stark adsorbieren, so wird die Kristallisationsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen verschieden stark gehemmt, und der Kristall muß sich ungleichmäßig ausbilden. Macht man die Konzentration des Zusatzes genügend groß, so wird zunächst in einer Richtung die Wachstumsgeschwindigkeit praktisch gleich null werden. Der Kristall wird blättrig werden. Wird die Wachstumsgeschwindigkeit in allen bis auf eine Richtung gleich null, so wird der Kristall sich haarförmig bis spießig ausbilden, und wird sie schließlich für alle Richtungen praktisch null, so wird ein ausgeschiedener Keim praktisch in keiner Richtung weiterwachsen und man erhält embrionale, fast submikroskopische globulitenartige Individuen. Alle diese Fälle konnten praktisch realisiert werden.

Außer durch diese Stoffe, bei denen ein Zusammenhang zwischen Beeinflussung und anderen Eigenschaften und somit die Ursache der formändernden Wirkung aufgefunden werden konnte, sind aber noch zahlreiche Einflüsse von Lösungsgenossen beobachtet worden, wo dies nicht möglich war, z. B. bei den verschiedenen in neuerer Zeit von Gerhart[1]) studierten Fällen. Hier wäre vielleicht an eine chemische Veränderung der Keimoberfläche durch den Zusatz zu denken.

Während wir also in dem Vorstehenden eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Einflüssen kennen gelernt haben, die der gleichmäßigen allseitigen Ausbildung der Kristalle hinderlich sind, und eine Verzerrung derselben herbeiführen, sind andererseits auch Eigenschaften bekannt, die begünstigend auf die Ausbildung großer formvollendeter Kristalle einwirken. So kann man häufig beobachten, daß ein verletzter Kristall, der in eine nicht zu stark übersättigte Lösung gebracht wird, wieder ausheilt, unter Umständen sogar ohne Zufuhr von Substanz aus der Lösung, also indem die Substanz sich an den unverletzten Flächen ablöst und an den verletzten wieder abscheidet. Ferner ist es häufig festgestellt worden, daß ein großer Kristall bei konstanter Temperatur und in einer gesättigten Lösung auf Kosten der gleichzeitig darin enthaltenen kleinen Kristalle wächst. Diese Erscheinungen sind durch eine zuerst von Curie[2]) formulierte Theorie erklärt worden, wonach

[1]) Cristallochemie. Paris 1802.
[2]) Ztschr. f. Kristallogr. 49, 152 (1911).
[3]) Ztschr. f. Kristallogr. (1877) 1, 453; Ztschr. f. phys. Ch. (1891) 8, 543.
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. (1892) 9, 269, (1893) 12, 615.
[5]) l. c.

[1]) Gerhart, Tscherm. Min. petr. Mitt. (1906) 24, 359.
[2]) Bull. soc. Min. 1885 VIII. 145.

ein jeder Kristall die Form anzunehmen strebt, bei der seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. Nun ist die Oberfläche und mithin die Oberflächenenergie von vielen kleinen Kristallen größer als die eines gleich schweren großen Kristalles und eng damit verbunden ist die Tatsache, daß die Löslichkeit der kleinen Kristalle größer ist als diejenige der großen. Es werden sich also in ein und derselben Lösung die kleinen Kristalle auflösen und an dem großen Kristall wieder abscheiden (Sammelkristallisation). Eine solche Sammelkristallisation spielt z. B. bei der bekannten ständigen Vergrößerung des Gletscherkorns eine ausschlaggebende Rolle. Ebenso wird durch Verletzung das Löslichkeitsgleichgewicht eines Kristalles mit seiner Umgebung gestört und erst durch das Ausheilen der Verletzung wieder hergestellt. Natürlich gehen diese Vorgänge infolge der im allgemeinen sehr geringen Löslichkeitsdifferenzen nur langsam vor sich.

Beim Schmelzen spielt ebenfalls die Ausbildung einzelner Kristallindividuen eine gewisse Rolle und zwar weniger die Form als die Größe der einzelnen Individuen. Dies ist z. B. in der Metallographie der Fall, wo ein enger Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Festigkeit der verschiedenen Metalle und Metallegierungen festgestellt werden kann. Die Korngröße steht sicherlich mit der Abkühlungsgeschwindigkeit in enger Beziehung. Wird z. B. bei der Abkühlung das Intervall maximaler Keimbildungsgeschwindigkeit besonders langsam durchschritten, so wird die Kristallisation von zahlreichen Zentren ausgehen und ein besonders feinkörniges Aggregat erzielt werden. Wird dagegen dieses Intervall rasch durchschritten und die langsamere Abkühlung in ein Temperaturintervall fallen, in dem die fortschreitende K. G. noch erheblich ist, so wird die Kristallisation von wenigen Zentren aus erfolgen und ein grobkörniges Aggregat entstehen.

Ueber die Vorgänge, die sich bei der Kristallisation aus Dämpfen abspielen, sind erheblich weniger Versuche angestellt worden. Es wurde zunächst die Frage behandelt[1]), ob Dämpfe überhaupt, da wo sie mit dem kristallinischen Zustand im Gleichgewicht sind, direkt als Kristalle sich niederschlagen, oder ob sie zuerst sich zu Flüssigkeiten kondensieren. Diese Frage wurde dahin beantwortet, daß Stoffe, die leicht unterkühlbare Flüssigkeiten bilden können, sich zuerst als Tropfen ausscheiden, während bei den schwer unterkühlbaren sofort Kristallbildung eintreten soll. Es ist aber wohl anzunehmen, daß in allen Fällen zuerst eine Kondensation zur Flüssigkeit stattfindet, der dann allerdings bei den schwer unterkühlbaren Stoffen die Kristallisation mit großer Geschwindigkeit folgt. Es werden daher bei diesen Vorgängen kaum erheblich andere Gesetzmäßigkeiten zu erwarten sein, als sie bei der flüssigen Kondensation einerseits und dem Uebergang vom geschmolzenen zum kristallinen Zustand, andererseits beobachtet worden sind. Den Stempel des ursprünglich flüssigen Zustandes tragen z. B. auch ausgesprochen die verschiedenen Metallniederschläge, die Kohlschütter durch Kondensation von Metalldämpfen erhalten hat. Kohlschütter und Ehlers[2]) untersuchten unter anderem auch den Einfluß von Gasbeimengungen auf den Verteilungsgrad der erhaltenen Metallniederschläge und finden diese zunehmend feiner verteilt, je größer die Dichte des beigemengten Gases war, ein Befund, der zu dem Einfluß von Zusätzen, die die innere Reibung erhöhten, auf die kristallitenartige Abscheidung in naher Beziehung stehen dürfte.

Ebenso wie die Kristalle, die mit ihrer Lösung oder der Schmelze im Gleichgewicht stehen, zeigen auch die mit dem Dampf im Gleichgewicht sich befindenden Kristalle die Tendenz verletzte Stellen auszuheilen und auf Kosten gleichzeitig vorhandener kleiner Kristalle zu wachsen. Es läßt sich diese Tatsache ebenfalls durch die oben erwähnte Theorie von Curie erklären, denn eine größere Oberflächenenergie bedingt nicht nur größere Löslichkeit, sondern auch größeren Dampfdruck. Es müssen sich also die kleinen Kriställchen verflüchtigen und auf den großen Kristallen wieder abscheiden.

Literatur. **G. Tammann**, *Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.* — **O. Lehmann**, *Molekularphysik* I. *Leipzig 1888.* — **Vogelsang**, *Die Kristalliten. Bonn 1875.* — **Wallérant**, *Krystallographie. Paris 1909.* — **G. Linck**, *Grundriß der Kristallographie, 3. Aufl. Jena 1913.*

R. Marc.

Kristallographie.

Die Kristallographie ist die Lehre von den Kristallen, von allen ihren Eigenschaften. Der älteste Zweig ist die geometrische Kristallographie, die Betrachtung der Kristallformen. Mit ihnen haben sich schon Keppler, Linné und Nicolaus Steno beschäftigt. Von dem Letzteren rührt eines der Grund-

[1]) F. Becker, Ztschr. f. phys. Ch. 78, 39 (1912).

[2]) Ztschr. f. Elektroch. 1912, 18, 374.

gesetze der Kristallographie, das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel her (1669). Das zweite Grundgesetz, das Gesetz von der Rationalität der Indices geht auf Hauy (Ende des 17. Jahrhunderts) zurück. Die Aufstellung der sechs Kristallsysteme stammt von Christian Samuel Weiß (1815) und die Ableitung der allein und notwendig möglichen 32 Symmetrieklassen ist auf Hessel zurückzuführen. So hat man die Kristallform als etwas der Substanz eigentümliches erkannt, man hat den symmetrischen Bau der Kristalle und den Zusammenhang der Formen untereinander eingesehen.

Ein zweites Gebiet der Kristallographie wurde durch Brewster (1819) in Zusammenhang mit den geometrischen Eigenschaften gebracht, indem er zeigte, wie auch die optischen Eigenschaften den Symmetriegesetzen folgen. Die Kristalloptik war zu seiner Zeit schon weit gediehen, nachdem Erasmus Bartholin bereits 1670 die Doppelbrechung im Kalkspat und Malus 1808 die Polarisation der durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen entdeckt hatte. Die Uebereinstimmung anderer physikalischer Eigenschaften mit der geometrischen Symmetrie ward ebenfalls schon früh erkannt und es kann hier besonders Mitscherlich als einer der Bahnbrecher genannt werden, der die Ausdehnung der Kristalle durch Temperatursteigerung mit den Symmetriegesetzen im Einklang fand.

Ein drittes Gebiet ist die chemische Kristallographie, die uns belehrt über die Abhängigkeit der Form von dem chemischen Bestande und über die Beziehungen der Stoffe untereinander. Auf diesem Gebiete dürfen wir wiederum Mitscherlich als den Inaugurator einer neuen Zeit betrachten. Seine Lehre vom Isomorphismus und Polymorphismus (1821) ergab hier die Grundlage.

Man teilt demnach gewöhnlich die Kristallographie in drei Kapitel: geometrische, physikalische und chemische Kristallographie. Diesen Kapiteln könnte man noch eines über die Genesis der Kristalle und über den inneren Bau der Kristalle anhängen. Auf dem ersteren Gebiet sind Leeuwenhoek und Vogelsang die ersten Arbeiter gewesen und das Letztere blieb bis in unsere Tage der theoretischen Forschung vorbehalten. Erst vor kurzem ist es auch hier gelungen, experimentell vorzugehen und das Verdienst davon gebührt Laue und seinen Mitarbeitern, welche durch die Interferenz von Röntgenstrahlen den molekularen Bau der Kristalle sozusagen sichtbar gemacht haben.

Zwischen all den Gebieten der Kristallographie besteht ein inniger Zusammenhang, welcher in den Eigenschaften des an sich anisotropen Moleküls beruht und in dem mehr oder minder symmetrischen Bau der Kristalle zum Ausdruck kommt. Die Symmetrie beherrscht die Form in gleichem Maße, wie die physikalischen Eigenschaften, sie ist zum Teil sogar grundlegend für die chemischen Eigenschaften. Wir finden einen Zusammenhang zwischen Gestalt und Volumen der Materie einerseits und ihren chemischen Konstanten andererseits. Diesen Zusammenhang völlig zu ergründen, gleichsam einen dem Molekulargewicht äquivalenten Ausdruck für Volumen und Gestalt zu finden, alle Eigenschaften der Kristalle auf die Grundeigenschaften des Moleküls, sein Gewicht und sein Volumen zurückzuführen ist Endzweck der Kristallographie.

Sie steht heute schon auf einer sehr hohen Stufe der Vollkommenheit, weil sie sich systematisch nur nach dem einen Gesetz der Symmetrie aufbauen läßt, wie kaum eine zweite Naturwissenschaft.

Sie leistet deshalb auch dem Physiker und dem Chemiker viel in bezug auf Voraussage von Eigenschaften und ist darum längst aus der mönchischen Abgeschiedenheit herausgetreten, in der sie noch von Goethe befunden wurde.

Literatur. *Wichtigste Lehrbücher der Kristallographie:* ***P. v. Groth,*** *Physikalische Kristallographie, 4. Aufl. Leipzig 1905.* — ***Th. Liebisch,*** *Grundriß der physikalischen Kristallographie. Leipzig 1896.* — ***G. Linck,*** *Grundriß der Kristallographie, 3. Aufl. Jena 1913.* — ***E. Sommerfeldt,*** *Geometrische Kristallographie. Leipzig 1906.* — ***H. Baumhauer,*** *Die neuere Entwickelung der Kristallographie. Braunschweig 1905.* — ***A. Becker,*** *Kristalloptik. Stuttgart 1903.* — ***W. Voigt,*** *Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig und Berlin 1910.* — ***A. Arzruni,*** *Physikalische Chemie der Kristalle. Braunschweig 1893.* — ***P. v. Groth,*** *Chemische Kristallographie. Leipzig 1906.* — ***F. v. Kobell,*** *Geschichte der Mineralogie von 1650 bis 1860. München 1864.*

G. Linck.

Kristallphysik.

Mechanische Eigenschaften.

1. Elastische Deformationen. 2. Unelastische Deformationen ohne Trennung (plastisches Verhalten): a) Translationen. b) Einfache Schiebungen. 3. Unelastische Deformationen mit Trennung (sprödes Verhalten): a) Spaltbarkeit. b) Zerreißfestigkeit und Druckfestigkeit. c) Härte. d) Schlag- und Druckfiguren.

Bei mechanischer Beanspruchung von Kristallen ist zu unterscheiden zwischen nur

vorübergehenden (nur während der Dauer der Beanspruchung vorhandenen) und dauernden (auch nach Aufhören der Beanspruchung bestehen bleibenden) Veränderungen; erstere nennt man elastische, letztere unelastische. Unter den kristallinischen Körpern gibt es nur wenige, welche elastische Deformationen von großem Betrage gestatten, also durch große Vollkommenheit des elastischen Verhaltens ausgezeichnet sind (z. B. Glimmer), bei den meisten wird die Elastizitätsgrenze schon bei geringen Beträgen der Deformation überschritten und es tritt dann dauernde Deformation entweder ohne Trennung, nämlich bei plastischem Verhalten, oder mit Trennung, nämlich bei sprödem Verhalten ein.

1. **Elastische Deformationen.** Das elastische Verhalten ist hier nur hinsichtlich der Veränderungen der Form, nicht auch der optischen, elektrischen und anderer Eigenschaften behandelt.

a) Dilatations- und Deformationskomponenten. Zerlegt man die elastischen Kräfte, welche auf 3 zu den rechtwinkligen Achsen OX, OY und OZ senkrechte Flächenelemente ω_x, ω_y, ω_z wirken, je in drei Komponenten, nämlich X_x, Y_x, Z_x für das Element ω_x, X_y, Y_y, Z_y für ω_y und X_z, Y_z, Z_z für ω_z, so müssen für den Fall des Gleichgewichts die Tangentialspannungen

$$Y_x = X_y,\quad Z_y = Y_z,\quad X_z = Z_x$$

sein, es bleiben also außer den 3 Normalspannungen X_x, Y_y, Z_z nur noch 3 voneinander verschiedene Komponenten der Kraft übrig. Diese bestimmen auch die 3 Komponenten X_n, Y_n, Z_n der elastischen Kraft F, welche auf ein Flächenelement ω_n einwirken, dessen Normale die Winkel α, β, γ mit den Achsen bildet, nämlich

$$\left.\begin{aligned} X_n &= X_x.\cos\alpha + X_y.\cos\beta + X_z.\cos\gamma \\ Y_n &= Y_x.\cos\alpha + Y_y.\cos\beta + Y_z.\cos\gamma \\ Z_n &= Z_x.\cos\alpha + Z_y.\cos\beta + Z_z.\cos\gamma \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Gibt man dem Flächenelement ω alle möglichen Lagen und trägt auf den zugehörigen Richtungen von F Strecken gleich der Größe von F ab, so bestimmen ihre Endpunkte das (vom Deformationsellipsoid verschiedene) Elastizitätsellipsoid.

Die durch die elastischen Kräfte bewirkten Deformationen, bestehend aus Dilatationen x_x, y_y, z_z, parallel den drei Achsen und den Aenderungen der Winkel y_z, z_x, x_y der Achsenebenen sind im allgemeinen nur klein, so daß für sie das verallgemeinerte Hookesche Gesetz in Anwendung kommt, wonach sie durch lineare und homogene Gleichungen mit den 6 Komponenten der elastischen Kraft X_x, . . . verbunden sind, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} -X_x &= c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y \\ -Y_y &= c_{21}x_x + c_{22}y_y + \dots\dots\dots\dots + c_{26}x_y \\ -Z_z &= c_{31}x_x + c_{32}y_y + \dots\dots\dots\dots + c_{36}x_y \\ -Y_z &= c_{41}x_x + \dots\dots\dots\dots\dots\dots + c_{46}x_y \\ -Z_x &= c_{51}x_x + \dots\dots\dots\dots\dots\dots + c_{56}x_y \\ -X_y &= c_{61}x_x + \dots\dots\dots\dots\dots\dots + c_{66}x_y \end{aligned}\right\} \quad (2$$

b) Die 36 Koeffizienten c_{hk} der Gleichungen (2) heißen die Elastizitätskonstanten (und zwar Hauptelastizitätskonstanten, wenn das zugrunde gelegte Axensystem der Symmetrie des Kristalls entspricht), es sind Drucke, welche also durch (2) in Beziehung gesetzt werden zu den Komponenten der elastischen Kräfte und zu den Komponenten der Deformation.

Durch Auflösung von (2) nach x_x usw. erhält man die Deformationskomponenten ausgedrückt durch die Komponenten der elastischen Kraft X_x usw. und gewisse Aggregate der Konstanten c_{hk}, welche Voigt als Elastizitätsmoduln s_{hk} bezeichnet hat (sie sind gleich dem reziproken Verhältnis der aus den c_{hk} gebildeten Determinanten zu gewissen Unterdeterminanten), nämlich

$$\left.\begin{aligned} -x_x &= s_{11}X_x + s_{21}Y_y + s_{31}Z_z + s_{41}Y_z + s_{51}Z_x + s_{61}X_y \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ -x_y = -y_x &= s_{16}X_x + s_{26}Y_y\, s_{36}Z_z + s_{46}Y_z + s_{56}Z_x + s_{66}X_y \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots (3)$$

Die Moduln s_{hk} bestimmen die elastische Deformation in viel einfacherer Weise als die Konstanten c_{hk} und stellen Koeffizienten der Dilation und Winkeländerung bei einseitigem Druck (Zug), ferner der Drillung und Krümmung vor.

c) Symmetrie. Da nach Green infolge des Prinzips der Erhaltung der Energie $c_{hk} = c_{kh}$ ist, können von den 36 Koeffizienten c_{hk} nur 21 voneinander verschieden sein; dasselbe gilt von den Moduln s_{hk}. Ihre Zahl vermindert sich aber noch weiter für Kristalle mit Symmetrieeigenschaften. Von letzteren kommt bloße zentrische Symmetrie dafür zunächst nicht in Frage, da elastische Vorgänge an sich zentrisch symmetrisch sind. Aus dem letzteren Grunde können aber von den 32 nach ihrer geometrischen Symmetrie zu unterscheidenden Klassen nur jene 11 hinsichtlich ihres elastischen Verhaltens voneinander ver-

schieden sein, welche auch nach eventueller Hinzufügung eines Zentrums der Symmetrie noch geometrisch verschieden bleiben. Von diesen 11 Klassen müssen nun, wie Minnigerode gezeigt hat, im elastischen Verhalten auch gleich sein die beiden regulären und 2 von den 4 hexagonalen Gruppen, so daß nach dem elastischen Verhalten nur neun Gruppen zu unterscheiden bleiben.

Charakterisiert durch die Zahl der Moduln s_{hk} sind dies folgende:

1. trikline, 21 s_{hk},
2. monokline 13 s_{hk},
3. rhombische 9 s_{hk},
4. rhomboedrisch-tetartoedrische und ogdoedrische des hexagonalen Systems, 7 s_{hk},
5. pyramidal-hemiedrische, hemimorph-tetartoedrische und sphenoidisch-tetartoedrische des tetragonalen Systems, 7 s_{hk},
6. alle anderen tetragonalen, 6 s_{hk},
7. rhomboedrisch-hemiedrische, trapezoedrisch-tetartoedrische, zweite hemimorphe Tetartoedrie des hexagonalen Systems, 6 s_{hk},
8. alle anderen hexagonalen, 5 s_{hk},
9. reguläre, 3 s_{hk},

[10. amorphe Substanzen haben 2 s_{hk}.]

Dürfte man voraussetzen, daß die Moleküle Kräfte aufeinander ausüben, welche nur von ihrer gegenseitigen Entfernung, nicht auch von der Richtung abhängen, so daß auch die durch elastische Beanspruchung geweckten Kräfte parallel den Verbindungslinien der Moleküle gerichtet wären, so würde sich die Anzahl obiger Konstanten noch weiter vermindern (auf 15 bei triklinen, auf 10 bei monoklinen, auf 6 bei rhombischen, auf 6—4 bei hexagonalen und tetragonalen, auf 2 bei regulären und auf 1 bei amorphen Substanzen). Es müßten alsdann auch Kristalle ohne geometrische Symmetrieebenen in ihrem elastischen Verhalten nach 3 zueinander senkrechten Ebenen symmetrisch sein. Das ist indessen z. B. am Quarz nicht der Fall, wie schon Savart aus dem Vergleich der Klangfiguren am Quarz mit solchen an nach 3 zueinander senkrechten Ebenen symmetrischen Körpern schließen konnte. Auch nach Voigts Untersuchungen ist die aus obiger Voraussetzung folgende Gleichheit gewisser Elastizitätskonstanten (die sogenannte Poissonsche Relation) im allgemeinen nicht erfüllt; nämlich nur annähernd bei Steinsalz, gar nicht bei Topas, Baryt, Pyrit; die größten Abweichungen zeigen die (durch polare Achsen ausgezeichneten) Kristalle von Turmalin, Quarz und $NaClO_3$.

Auch bei gewissen amorphen Körpern (Feuerstein, Opal, Obsidian) ist diese Relation nicht erfüllt und braucht, wie Voigt gezeigt hat, auch nicht erfüllt zu sein, wenn man annimmt, daß sie aus kleinen, unregelmäßig zueinander gelagerten anisotropen Teilchen bestehen, wie z. B. dichter Flußspat, Baryt, Kalkstein, welche ebenfalls erst durch 2 Konstanten in ihrem elastischen Verhalten bestimmt sind.

d) Bestimmung von Dehnungs- und Torsionskoeffizienten. Durch die Gleichungen (3) läßt sich die an einem Stabe bei einer bestimmten, seiner Längsrichtung parallelen Belastung auftretende Verlängerung in Beziehung setzen zu seinen Moduln s_{hk} und seinen Richtungscosinus. Die für kleine Belastungen dem Zuge proportionale Verlängerung bezeichnet man bei einem Stab von 1 m Länge, 1 qmm Querschnitt und 1 kg Belastung als seinen Dehnungskoeffizienten E. Seine Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung des Stabes wird durch eine Gleichung dargestellt, welche in bezug auf die Richtungscosinus vom 4. Grade ist und im allgemeinsten Falle alle 21 Konstanten s_{hk} enthält. Denkt man sich die Werte von E auf allen von demselben Punkt ausgehenden Richtungen durch Strecken von entsprechender Länge dargestellt, so erfüllen deren Endpunkte die sogenannte Oberfläche des Dehnungskoeffizienten.

Ebenso kann man die an einem Stabe von zylindrischem Querschnitt durch ein Kräftepaar bewirkte Drillung durch die Gleichungen (3) in Beziehung setzen zu seinen Richtungscosinus und seinen s_{hk}. Ist R der Radius, L die Länge, N das Drehungsmoment und τ der Drillungswinkel, so bezeichnet man

$$T_0 = \frac{\pi . R^4}{L . N} \cdot \tau$$

als den Drillungskoeffizienten. Seine Variation mit der kristallographischen Orientierung des Stabes kann ähnlich wie vorher durch eine Oberfläche des Drillungskoeffizienten anschaulich dargestellt werden.

Den Dehnungskoeffizienten kann man besser als durch Beobachtung der Verlängerung belasteter Stäbe ermitteln durch Messung der Durchbiegung des auf zwei Schneiden liegenden, in der Mitte belasteten Stabes; ist B seine Breite, D die Dicke, L die freie Länge zwischen den Schneiden und $\varkappa$ der Zuwachs der Durchbiegung für einen Belastungszuwachs von 1 g, so ist:

$$E = \frac{4 B . D^3}{L^3} \cdot \varkappa .$$

Dabei wird man den Stäben eine möglichst einfache Orientierung zu seinen Symmetrieelementen geben, um eine (die Durchbiegung im allgemeinen begleitende) Drillung zu vermeiden. Dasselbe gilt von den zur Beobachtung der Drillung benutzten Stäben. Stäbe, welche beim Biegen nicht gedrillt werden, erfahren beim Drillen auch keine

Durchbiegung, sind also zugleich für beiderlei Beobachtungen besonders geeignet. Außerdem ist zu beachten, daß die für die gebogenen und gedrillten Stäbe von Voigt abgeleiteten Formeln nur Geltung haben, so lange die Längsdimension der Stäbchen ihre Querdimensionen erheblich übertrifft, denn nur so lange werden Größen, welche als Faktor das Verhältnis beider in zweiter Potenz enthalten vernachlässigt werden dürfen.

M. Brillonin (Compt. rend. 153, 710, 1911) hat vorgeschlagen, die Beobachtungen über Drillung zu ersetzen durch solche über die Deformation der Oberflächen von kleineren gebogenen Plättchen, welche durch Interferenz sichtbar gemacht werden.

e) Form der Oberfläche des Dehnungs- und Drillungskoeffizienten und spezielle Werte. Hinsichtlich der Oberflächen (E und T_0) des Dehnungs- und Drillungskoeffizienten, welche die beste Uebersicht des elastischen Verhaltens in den oben unterschiedenen 9 Gruppen gewähren, gilt folgendes:

9. E hat 4 Kreisschnitte parallel den Flächen des Oktaeders; Maxima liegen parallel den vierzähligen, Minima parallel den dreizähligen Achsen (Flußspat, Steinsalz, Sylvin, Pyrit, $NaClO_3$) oder umgekehrt (Kaliumalaun, Chromalaun). Bei Pyrit ist E senkrecht zu den Würfelflächen = $0{,}0_4 28$, senkrecht zu den Oktaederflächen = $0.0_4 43$; bei den meisten andern oben genannten Substanzen sind beide Werte bis etwa zehnmal größer (für Stahl ist E = $0.0_4 5$ ca). Bei $NaClO_3$ bewirkt Dehnung parallel einer Würfelkante bemerkenswerterweise Vergrößerung des Querschnittes. — T_0 hat dieselben Kreisschnitte wie E.

8. E ist Rotationsfläche um die Hauptachse, deren Normalebene zugleich Symmetrieebene. (Beryll: E = $0.0_4 462$ parallel zur Hauptachse, $0.0_4 432$ senkrecht zur Hauptachse, das Maximum = $0.0_4 573$ bei 43.5^0 Neigung zur Hauptachse.) — Auch T_0 ist Rotationsfläche um die Hauptachse.

7. E hat dieselben Symmetrieelemente wie die rhomboedrische Symmetrie in geometrischer Hinsicht; ein zentraler Schnitt parallel einer Symmetrieebene durch die Hauptachse ist nur zentrisch-symmetrisch; solche nach einer Ebene senkrecht zur vorigen sind disymmetrisch, der senkrecht zur Hauptachse ist wieder ein Kreis. — Analog T_0. Untersucht sind Kalkspat, Eisenglanz, Korund (mit dem kleinsten bisher gemessenen Wert von E), Turmalin.

6. und 5. tetragonale Kristalle sind bisher nicht untersucht.

4. Am Dolomit (rhomboedrisch-tetartoedrisch) ist die elastische Symmetrie nicht mehr der geometrischen, sondern nur noch der kristallographischen Symmetrie seines Spaltrhomboeders gleich, indem die Schnittkurve von E mit einer Spaltfläche nur noch ein Zentrum der Symmetrie hat, nicht aber mehr zwei Symmetrielinien.

3. Beim Baryt weichen die Schnitte von E und T_0 mit den drei Symmetrieebenen stark von Kreisen ab; beim Topas in der Ebene (100) wenig, in den anderen Symmetrieebenen sehr merklich, bei Aragonit ähnlich.

2. und 1. Hier sind Messungen mit befriedigendem Erfolg bisher nicht gelungen.

Eine Untersuchung der elastischen Konstanten von Gesteinen, namentlich in Hinsicht auf ihre kubische Zusammendrückbarkeit stellten F. D. Adams und E. G. Coker an (Carnegie Inst. Publ. 46, 1906). Ueber die Elastizitätsmoduln anderer kristalliner Aggregate vgl. F. Auerbach in Handb. d. Physik, herausg. von Winkelmann I, 1908, Gesteine S. 561, Metalle S. 557.

Literatur. *W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik 1910. — Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie 1891. — Derselbe, Grundriß der physikalischen Kristallographie 1896.*

2. Unelastische Deformationen ohne Trennung (plastisches Verhalten). Wird ein Körper über eine gewisse Grenze G hinaus beansprucht, z. B. auf Zug, so erfährt er eine dauernde Deformation, zunächst ohne völlige Trennung in mehrere Teile; erst bei weiterer Steigerung der Beanspruchung bis zu einem Wert F tritt eine solche ein. F—G gilt gewöhnlich als Maß der Plastizität, bei absolut spröden Körpern wäre F—G=0, d. h. bei jeder Ueberschreitung der Elastizitätsgrenze G würde alsbald Zerreißung, Bruch usw. stattfinden. In Kristallen variiert F—G mit der Richtung derart, daß derselbe Kristall für Beanspruchung in einer Richtung spröde, für Beanspruchung in einer anderen plastisch sein kann. Indessen ist zu bemerken, daß bei der obigen üblichen Definition der Plastizitätsgröße ein Faktor nicht zur Geltung kommt, welcher bei Kristallen von der größten Bedeutung ist, nämlich die Dauer der Einwirkung. Bei hinreichend langer, wenn auch beliebig kleiner Ueberschreitung der Grenze G für gewisse Richtungen kommt es bei vielen Kristallen, auch ohne Steigerung dieser Beanspruchung, zur Trennung in mehrere Teile, so daß hier nach jener Definition F—G=0 wäre, obwohl gerade diese Kristalle als besonders plastisch gelten müssen.

Beanspruchungen auf Zug oder Druck oberhalb G bewirken nämlich in Kristallen vielfach ein Gleiten der beanspruchten Teile,

und zwar zum Teil bis zum völligen Abschieben, längs ebenen Flächen, den Gleitflächen, während eine etwa dem Wert F entsprechende Beanspruchung nur in gewissen Richtungen erreicht werden kann und dann zur Trennung nach unregelmäßigen (Bruch-) oder ebenfalls ebenen Spaltflächen führt. Während letztere wohl von jeher bekannt waren, sind die Gleitflächen zuerst von Brewster am Kalkspat beobachtet und von E. Reusch zuerst willkürlich hergestellt.

Für die Gleitnng ist außer der Lage der Gleitfläche charakteristisch eine Richtung nach welcher sie am leichtesten oder ausschließlich erfolgt, ferner die Art und Größe der Bewegung. Nach letzteren sind zwei Arten von Gleitung zu unterscheiden: Bei „Translation" erfahren die Teilchen keinerlei Aenderung ihrer kristallographischen Orientierung gegenüber den in Ruhe bleibenden und gleichzeitig kann der Betrag der Bewegung jeder beliebige sein; bei den als „einfache Schiebung" bezeichneten Gleitungen erfahren die Teilchen eine Umorientierung, welche abhängig ist von der Gleitfläche oder Gleitrichtung, zugleich ist der Betrag der Bewegung ein ganz bestimmter. In beiden Fällen bleibt der Kristall seiner Art nach derselbe, speziell auch sein Volumen ungeändert (die Form nicht).

2a) Translationen. 1. Translationsdruck. Messungen über diejenige Beanspruchung $> G$, bei welcher Translation eintritt sind bisher nur am Eis angestellt. Wird ein parallel der Hauptachse geschnittener Stab von etwa 1 qcm Querschnitt so auf zwei, etwa 1 cm voneinander entfernte parallele feste Balken a und b gelegt, daß die Basis (0001) den Balken parallel und zwar vertikal verläuft, und nun belastet, so tritt eine Verschiebung von nach (0001) lamellaren Schichten in der Richtung der Schwere ein, wenn die Belastung etwa 1,5 kg pro qcm des Querschnitts parallel (0001) überschreitet (Fig. 1, in welcher die Spur der Basis durch Strichelung angedeutet ist), während die 50-fache Belastung bei demselben Stab keine Translation bewirkt, wenn seine Basis zwar auch vertikal, aber senkrecht zu den Schneiden liegt (so daß, um eine Bewegung in der Vertikalen zu erzielen, ein Zerreißen der Lamellen nach der Basis stattfinden müßte). Die Grenzbelastung G für die Translation ist vermutlich stark von der Temperatur abhängig, und zwar derart, daß sie sich mit Annäherung an den Schmelzpunkt stark vermindert, indessen fehlen darüber Messungen. Dagegen sind die Ebenen T, längs welchen die Translation erfolgt, und die Richtungen t parallel denen sie am leichtesten vor sich geht, bei zahlreichen Kristallen ermittelt.

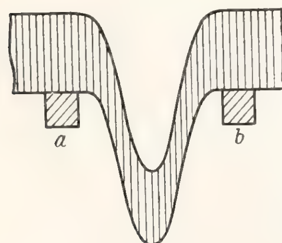


Fig. 1.

2. Kristallographische Orientierung. Danach ist die Translationsebene T stets eine rationale Fläche, meist von sehr einfachen Indices, vielfach (z. B. Cyanit (100), $KMnCl_3.2H_2O$ (010), Anisenyltetrazotsäure (001), Glimmer (001), Gips (010), Vivianit und Verwandte (010), Antimonglanz und Verwandte (010), Anhydrit (001), Bleiglanz (001)) eine Fläche vollkommener Spaltbarkeit, aber durchaus nicht immer ($BaBr_2.2H_2O$ (100), $KClO_3$ (001), Phosgenit (110), Dolomit, Magnesit und Eis (0001), Steinsalz (110), Kupfer, Silber und Gold (111)). Die Richtung leichtester Translation t ist ebenfalls von einfachen rationalen Indices und meist um so ausgeprägter, je niedriger die Symmetrie der Translationsebene ist, je geringer also die Anzahl gleichwertiger Richtungen t ist. (Cyanit [001], $KMnCl_3.2H_2O$ [101], Anisenyltetrazotsäure [100]). Enthält T mehrere kristallographisch gleichwertige Richtungen t, so scheint Translation auch nach allen zwischenliegenden Richtungen in T, wenn auch mit geringerer Leichtigkeit, also erst bei höheren Werten von G möglich zu sein (Kupfer usw., Bleiglanz, Eis). Seltener scheinen die Fälle wo Translation nach mehreren Richtungen möglich ist, obwohl T keine kristallographisch gleichwertigen enthält (Glimmer [100] und [310], Gips [001] und ungefähr senkrecht dazu). Soweit nicht die Symmetrie von T Gleichheit bedingt (z. B. Lorandit T = (101), t = [010], Gips, Antimonglanz) ist ungleiche Leichtigkeit der Translation auch für Richtung und Gegenrichtung zu erwarten, festgestellt ist dies bei $BaBr_2.2H_2O$, $KClO_3$, Glimmer.

3. Translationsstreifung. Ein meist sicheres Merkmal für stattgehabte Translation und die Lage von T und t ist die Translationsstreifung, welche dadurch zustande kommt, daß der Betrag der Gleitung für verschiedene Schichten parallel T im allgemeinen ein verschiedener ist, je nach Dauer und Stärke der Beanspruchung der einzelnen Schichten. Sie erscheint auf allen Flächen mit Ausnahme derer aus der Zone t und verläuft stets parallel T, durchsetzt dabei die auf gewachsenen Flächen so häufige Kombinationsstreifung und andere

Oberflächenzeichnungen und kann jeden beliebigen Grad von Feinheit erreichen. Dabei ist (zum Unterschied von der Zwillingsstreifung) die Lage der Reflexe der verschobenen Oberflächenteile eine durchaus wechselnde, namentlich weicht sie nach beiden Seiten von denen der ursprünglichen Fläche ab und vielfach erscheint infolge Beugung an den feinen Streifen kein meßbarer Reflex mehr. Ist der Betrag der Translation erheblich und zugleich für benachbarte Schichten stetig zunehmend, so erscheinen alle Flächen außerhalb der Zone t zylindrisch gekrümmt (Zylinderachse die Kante zu t); diese krummen Flächen sind also Scheinflächen. Leichtigkeit der Translation kann die Messung von Kristallflächen außerhalb der Zone t daher sehr erschweren oder unmöglich machen (Endflächen von Cyanit, Gips, Antimonglanz, Seitenflächen der Glimmer).

4. Fehlen kristallographischer Umorientierung. Sie ist namentlich durch optische Untersuchung der verschobenen Teile nachgewiesen. So geht bei optisch einheitlichem, wie Figur 1 deformiertem Eis die Auslöschung nach- wie vorher parallel der Spur von (0001), ähnlich bei Cyanit, $BaBr_2.2H_2O$, Anhydrit, Phosgenit. Bei anderen, namentlich undurchsichtigen, Substanzen ist das Bestehenbleiben der ursprünglichen kristallographischen Orientierung aus dem Fehlen von Translationsstreifung und scheinbarer Krümmung auf solchen Flächen, welche erst nach der Translation angespalten sind, erschlossen ($BaBr_2.2H_2O$, Spaltflächen (001), Phosgenit, Spaltflächen (001), Bleiglanz, Spaltflächen (001). Ferner ist bezeichnend, daß die Translationsstreifung aller Flächen beim Anätzen verschwindet, ebenso beim Weiterwachsen. Reste der bis zum Eintreten der Translation entstehenden Spannung machen sich aber öfter auch noch nach Aufhören der Beanspruchung optisch durch Anisotropie bei sonst isotropem Verhalten und in Störungen der Interferenzbilder oder in der Beschaffenheit von Bruchflächen bemerkbar. (Doppelbrechung im Steinsalz [Pleochroismus in blauem], Zweiachsigkeit von Phosgenit, Streifen und Schlieren auf Bruch- und Spaltflächen von Phosgenit, Bleiglanz, Eis).

5. Biegung und Drillung unter Translation. Wenn ein Kristall mit der Ebene T (z. B. Eis mit (0001)) so auf zwei parallele Bälkchen gelegt wird, daß t senkrecht zu letzteren verläuft (Fig. 2), so erfährt er bei Belastung eine zunächst elastische (sehr kleine) Durchbiegung, wobei in der obersten Ebene T, nämlich T_1 die größte Druck-, in der untersten T_2 die größte Zugspannung entsteht, während in den zwischenliegenden Ebenen T bis zur mittleren die Spannungen auf Null sinken. Wird bei hinreichender Belastung die Elastizitätsgrenze zunächst in

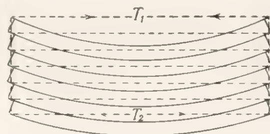


Fig. 2.

T_1 und T_2 überschritten, so verschieben sich diese in der Richtung t gegen die nächst benachbarten, wobei die Teilchen in T_1 und T_2 ihren normalen, der Grenzspannung bzw. dem Grenzdruck entsprechenden Abstand wieder gewinnen, während das Maximum von Zug und Druck parallel t nunmehr in den T_1 und T_2 benachbarten Schichten T eintritt und auch hier zunächst überschritten wird, da durch das Loslösen der Schichten T_1 und T_2 von den benachbarten die Beanspruchung der letzteren immer größer wird usf. Der Kristall verhält sich also so, als wäre er aufgelöst in sehr feine und dadurch um eine Richtung f senkrecht t in T (die Fältelungsrichtung) leicht biegsame aber nicht ausdehnbare Schichten parallel T, welche sich mit größerer oder geringerer Reibung in der Richtung t aufeinander verschieben können. In der Tat erscheint bei derartig unelastisch gekrümmten Stäben (z. B. von Eis) auf den Flächen außerhalb der Zone t, speziell auf den Endflächen des Stabes senkrecht zu t, die für die Translation charakteristische Streifung parallel T.

Denkt man sich einen Stab, dessen Längsrichtung t ist, und in welchem Translation längs T nur im Sinne des in Figur 3 gezeichneten Pfeiles möglich ist, nicht auch in der Gegenrichtung, am einen Ende,

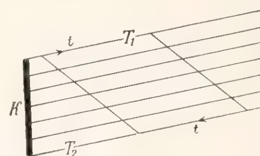


Fig. 3.

bei K, so eingeklemmt, daß eine Verschiebung der Lagen T gegeneinander bei K unmöglich ist und darauf am freien Ende belastet, so wird unelastische Biegung nicht eintreten können, weil die in T_1 hervorgerufenen Spannungen infolge des Festklemmens bei K durch Translation nicht vermindert, sondern bis zum Zerreißen der Lagen T gesteigert werden können. Biegung unter Translation wird dagegen möglich, wenn der Stab um t um 180° gedreht wird (Fig. 4).[1])

[1]) Dies läßt sich veranschaulichen durch ein Modell aus Bogen dünnen und glatten Papiers.

Derartige Kristalle mit einseitiger Translationsfähigkeit sind daher nur einseitig unelastisch biegbar ($BaBr_2.2H_2O$ [hier sind nach t langgestreckte Kristalle am oberen Ende nur nach rechts (Fig. 5),

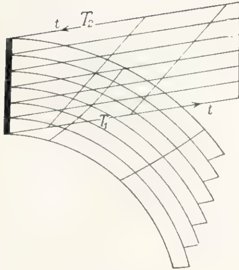


Fig. 4.

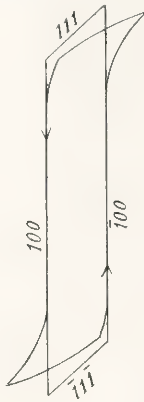


Fig. 5.

am unteren nur nach links biegbar, indem die in der Richtung t große Ausdehnung von T so wirkt, als wäre der Kristall in der Mitte eingeklemmt]; $KClO_3$, Glimmer).

Geht dagegen die Translation in Richtung und Gegenrichtung merklich, oder aus Symmetriegründen genau gleich leicht vor sich, so gilt dies auch für die Biegung um f nach beiden Seiten, solche Kristalle lassen sich also um f fälteln (Antimonglanz, Gips, Cyanit, $KMnCl_3.2H_2O$). In den unter Translation gebogenen Kristallen ändert sich natürlich die physikalische Orientierung nach Maßgabe der Krümmung der Ebene T, in jedem hinreichend kleinen Teilchen parallel T ist dagegen die Orientierung wie bei bloßer Translation noch die ursprüngliche.

Nach t langgestreckte Kristalle gestatten auch eine unelastische Drillung um t und zwar ebenfalls unter Translation parallel T längs t, wie die auf den Endflächen solcher Kristalle auftretende Streifung verrät. Auch hierbei geht die Streifung am Cyanit, Gips und Antimonglanz nur nach T; da aber alle 3 Minerale außer nach T auch nach anderen Flächen aus der Zone t spalten, verhalten sie sich vielleicht derart, daß sie während des Drillens in feine Fäden parallel t zerfallen, von welchen jeder für sich drillbar ist und welche sich umeinander winden. Feine Fäden von Glimmer parallel [010], ebenso solche von Nemalith sind sehr stark unelastisch drillbar. Kristalle mit mehreren Ebenen T und Richtungen t sind um alle Richtungen biegbar und drillbar (Steinsalz).

6. Bedeutung der Translation für Kristallstruktur, Geologie und Technik. Besteht Translationsfähigkeit nach mindestens 3 nicht in einer Ebene liegenden Richtungen t, wozu also mindestens 2 Ebenen T gehören, so kann der Kristall durch bloße Translation in jede beliebige Form ohne Verlust seiner kristallographischen Homogenität übergeführt werden. Auf der Erfüllung dieser Bedingung beruht ganz wesentlich die Geschmeidigkeit der regulären Metalle Gold, Silber, Kupfer und Blei, ferner die große Plastizität von Steinsalz und Verwandten T = (110), t = [110], Salmiak, T = (110), t = [001] und Bleiglanz T = (001), t = [110]. Das Vorhandensein mehrerer Richtungen t in demselben T zieht hier offenbar die Fähigkeit zu Translation nach allen zwischenliegenden Richtungen in T nach sich. (Nachgewiesen ist z. B. bei Steinsalz und Bleiglanz auch Translationsfähigkeit nach [001]; hinsichtlich der Ebenen aus der Zone zweier T ist bisher Analoges nicht beobachtet.) Daß die Deformationen in der Natur in Wirklichkeit jemals reine Translationen sind, ist indessen sehr wenig wahrscheinlich, da jeder Druck in der Richtung t der einen Translationsebene im allgemeinen auch Biegungen um f einer anderen bewirken wird.

Auch die sogenannten flüssigen Kristalle sind (soweit sie nicht etwa Aggregaten zu vergleichen sind) möglicherweise kristallinische Substanzen mit einer so außerordentlich großen Translationsfähigkeit (anscheinend nicht nur nach 3 Richtungen, sondern nach allen und auch nach allen Flächen), daß ihre Grenze G ähnlich niedrig liegt wie bei Flüssigkeiten. Sie könnten dann jedem kleinen Druck unter Veränderung ihrer Konturen, aber unter Aufrechterhaltung der physikalischen Orientierung nachgeben, außerdem natürlich beliebige Verbiegungen usw. ohne Aufhebung des Zusammenhanges erfahren. Dabei würde der niedrige Wert von G angesichts der Forderung, daß die Oberflächenenergie ein Minimum sei, nicht nur das Fehlen ebener Begrenzungsflächen, sondern auch das sofortige Wiederverschwinden bzw. nicht Sichtbarwerden der Translationsstreifung und das Herrschen der Tropfenform trotz aller Deformationen bedingen.

Bei amorphen Substanzen ist eine Verschiebbarkeit von beliebigem Betrage ohne Aufhebung des Zusammenhanges, wie sie in der Translationsfähigkeit kristalliner vorliegt, nicht zu erwarten und auch nicht beobachtet. Die bei Festigkeitsversuchen beobachteten den Translationsstreifen ähnlichen sogenannten

durch welche schräg zu T in der Vertikalebene durch t nicht dehnbare, aber leicht biegsame Fäden gezogen sind, wie in Fig. 3 und 4 angedeutet.

Lüdersschen Linien treten an feinkörnigen Aggregaten kristalliner Massen auf und sind in ihrer Lage von der Form des Versuchsstückes abhängig.

Da die Ebenen T meist sehr einfache Indices haben, wird man, bei Annahme von Raumgitterstruktur für Kristalle, geneigt sein, ihnen ähnlich wie den Spaltflächen, mit denen sie ja oft zusammenfallen, im allgemeinen besonders große Netzdichte zuzuschreiben. Indessen reicht auch hier wie bei der Spaltung die Annahme einfacher Raumgitterstruktur zur Erklärung der Translationsfähigkeit nicht aus, es käme vielmehr auch auf die Eigenschaften (namentlich Form) der Teilchen an, mit welchen das Raumgitter besetzt ist, wie namentlich $BaBr_2.2H_2O$ zeigt, wo Translation nur nach der einen Richtung in t, nicht auch in der Gegenrichtung möglich ist, ebenso $KClO_3$, wo nicht Translation, sondern einfache Schiebung stattfindet, wenn senkrecht T gleichzeitig ein Druck ausgeübt wird. Würde man annehmen, daß die Struktur mehreren ineinander gestellten Raumgittern entspricht, so ließe sich die leichte Verschiebbarkeit längs T etwa dadurch erklären, daß die Ebenen T für die verschiedenen Gitter nahezu in demselben Niveau liegen, also besonders „glatt" sind, auch brauchte die Form der in nahe demselben Niveau liegenden „Punkt"haufen dann für die Bewegung nach verschiedenen Richtungen in T und auch für Richtung und Gegenrichtung nicht gleich günstig zu sein.

Daraus, daß T und t einfache Indices haben, folgt, daß die einzelnen Deckschiebungen von sehr kleinem Betrage sind. Nimmt man an, daß der Widerstand gegen Translation mit der Entfernung der Teilchen aus der Ruhelage abnimmt, so wird die Translationsbewegung nur scheinbar eine gleichförmige, in Wirklichkeit vielmehr eine solche von sehr kurzer Periode sein, welche „quantenweise" erfolgt, indem für jeden Kristall die Bewegung nach Wegelänge, Richtung und bewegter Masse ein Multiplum kleiner Einheiten ist, welche allerdings, soweit Translation nach mehreren Ebenen oder Richtungen möglich ist, nicht eindeutig vorgeschrieben ist. Jedesmal wenn dieses Bewegungsquantum erreicht ist, wird ohne äußere Einwirkung eine weitere Bewegung nicht eintreten.

Die Translationsfähigkeit des Eises ist von Bedeutung für die Gletscherbewegung zumal da, wo die Innentemperatur des Eises Druckschmelzung nicht gestattet. Es ist zu erwarten, daß in diesem Falle die Translation nach nur 1 Ebene eine Orientierung dieser Ebene senkrecht zur Druckrichtung nach sich zieht. Aehnliches gilt von Gesteinen, die reich sind an Glimmer oder an hinsichtlich der Cohäsion glimmerähnlichen Gemengteilen (Phyllite, Glimmer-, Talk-, Chlorit-, Graphitschiefer usw.); Gesteine dagegen, welche wesentlich aus Gemengteilen mit Translationsfähigkeit nach mehreren Ebenen und Richtungen bestehen, wie z. B. Steinsalz, werden im allgemeinen durch Druck keine Schieferung annehmen, weil neben Translationen wohl stets auch Verbiegungen eintreten werden, in diesem Falle wird vielmehr die Festigkeit des Gesteins durch die Deformation seiner Gemengteile sogar erhöht werden.

Das für manche Gemengteile stark gepreßter Gesteine charakteristische Fehlen deutlicher Endflächen an gewissen Gemengteilen (Cyanit, Glimmer, Diallag, Sillimanit) beruht wahrscheinlich auf Translation.

Da Translation in der Natur fast stets von Biegungen um f begleitet sind, werden sehr geringe Inhomogenitäten, welche in T liegen, eine dauernde Aufhebung oder Schwächung des Zusammenhanges zwischen zwei benachbarten Ebenen T zur Folge haben können, indem höchst feine keilförmige Zwischenräume bestehen bleiben, welche sich alsbald mit Gasen oder Lösungen füllen, deren Bestandteile in Form feiner Blättchen auf diesen feinen Klüften auskristallisieren und dabei ebenso wie etwa veranlaßte Neubildungen eine gesetzmäßige Stellung zum Kristall annehmen. Darauf beruht es zum Teil, daß manche zu Translationen fähige Minerale in gepreßten Gesteinen voll sind von feinen Einlagerungen, die sich namentlich sehr bemerkbar machen, wenn sie metallischer oder halbmetallischer Natur sind. Die veranlassen die von Judd als „schillerization" (Schiller) bezeichneten Erscheinungen (Einlagerungen in Diallag und Hypersthen [?Titaneisen], Sillimanit, Glimmer, Rhaetizit, blauer Farbstoff längs (110) in Steinsalz u. ä.).

Die Deformationsfähigkeit von Steinsalzkristallen (soweit sie lediglich auf Translation beruht) nimmt nach Versuchen von Milch mit der Temperatur stark zu. Da nach Heydweiller u. a. die innere Reibung auch bei anderen Substanzen mit steigender Temperatur, zumal bei Annäherung an den Schmelzpunkt, außerordentlich schnell sinkt, ist anzunehmen, daß auch die Plastizität der Gesteine in größeren Tiefen erheblich zunehmen wird, was denn auch durch Versuche von F. D. Adams und Nicholson an Marmor, ferner durch Messungen der Ausflußgeschwindigkeit des Eises und anderer kristallisierter (aber nicht kristallographisch-einheitlicher) Stoffe, sowie allgemein durch geologische Erfahrungen bestätigt wird. Indessen bleibt in diesen Fällen zweifelhaft, wie weit die stattgehabten Deformationen auf Translation beruhen.

Seit Erkennung der Translationsfähigkeit von Gold, Silber und Kupfer ist das Erscheinen von Translationsstreifung auf an-

geschliffenen Flächen von Metallaggregaten in der Technik vielfach zur Feststellung der Ueberschreitung der Elastizitätsgrenze G bei mechanischer Beanspruchung benutzt worden. Indessen sind bei diesen Untersuchungen die Translationsstreifungen im allgemeinen nicht unterschieden von den unter denselben Umständen auch auftretenden Streifungen infolge einfacher Schiebungen.

Literatur. *E. Reusch, Pogg. Ann.* **132**, *441, 1867 und* **147**, *307, 1872. — **O. Mügge**, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1889 I, 145; 1892 II, 95; 1895 II, 211; 1898 I, 71; 1899 II, 55, 1901 II, 80. Gött. Nachr. 1913, 561. — **Mc Connel**, Proc. Roy. Soc.* **49**, *323, 1891. — **Johnsen**, Neues Jahrbuch für Mineralogie usw., 1902 II, 133. — **P. Fischer**, das. B. B.* **32**, *37, 1911. — **R. Milch**, das. 1909 I, 60. — **Taricco**, Atti. R. Acc. dei Lincei* **19**, *278 und 508, 1910. — **Ewing und Rosenhain**, Phil. Trans. Roy. Soc. London A,* **193**, *353, 1899. — **Tammann**, Ann. Phys. (4)* **7**, *198, 1902. **Johnsen**, Fortschritte der Mineralogie* **3**, *100, 1913. — **Auerbach** in Winkelmanns Handbuch der Physik I, 870, 1908.*

2b) Einfache Schiebungen. 1. Art und Größe der Deformation. Wie bei den Translationen bewegen sich auch bei den einfachen Schiebungen die Teilchen schichtweise, alle parallel derselben Richtung, der Schiebungsrichtung σ_1, und der deformierte Teil grenzt sich also gegenüber dem in Ruhe bleibenden auch hier (unter anderen) durch eine Ebene, die Gleitfläche K_1, ab, auch ist der Betrag der Bewegung für alle in derselben, der Gleitfläche parallelen Ebene liegenden Teilchen derselbe, für die verschiedenen der Gleitfläche parallelen Ebenen ist er aber nicht ein beliebiger, sondern proportional ihrem Abstande von der Gleitebene, welche zugleich als Trennungsfläche fungiert, und für jede einfache Schiebung ein ganz bestimmter.

Zugleich lehrt die Beobachtung, daß der Kristall seiner Art nach derselbe geblieben ist, seine kristallographische Orientierung sich aber geändert hat und zwar derart, wie sie durch Hemitropie entweder um die Normale von K_1, oder um σ_1 erreicht würde, d. h. sie ist nach dem Sprachgebrauch zwillingsmäßig entweder nach K_1 oder nach σ_1.

Die Deformation ist eine homogene, alle parallelen Ebenen und Richtungen sind es auch nach der Deformation, und haben also gleiche Richtungsänderung und Längenänderung erfahren. Denkt man sich durch den Mittelpunkt einer aus dem Kristall angefertigten Kugel vom Radius 1 eine Ebene parallel der Schiebungsrichtung σ_1 und zugleich senkrecht zur Gleitfläche K_1 gelegt, die Ebene der Schiebung S, und die eine Hälfte der Kugel längs der durch ihren Mittelpunkt gelegten Gleitfläche K_1 verschoben, so geht ihr kreisförmiger Durchschnitt mit S in einen elliptischen über (Fig. 6), sie selbst in ein dreiachsiges Ellipsoid. Ist seine große Achse a, so wird, da der Kristall seiner Art nach unverändert, also auch seine Dichte die gleiche bleibt, und in der Richtung senkrecht zur Ebene der Schiebung keinerlei Aenderung Platz greift, die kleine Achse gleich $\frac{1}{a}$ sein müssen. Die Gleichung des Deformationsellipsoids ist also

$$\frac{x^2}{a_2} + y^2 + a^2 z^2 = 1.$$

Die Gleitfläche K_1 ist offenbar eine der beiden Kreisschnittsebenen dieses Ellipsoids, für ihren Neigungswinkel k mit der großen Achse a ergibt sich ctg k = a. Die zweite Kreisschnittsebene K_2 des Ellipsoids ist in Figur 6 bestimmt durch den zweiten Schnittpunkt P′ von Kreis und Ellipse, ihre Spur ist also OP′. Da auch in ihr Längenänderungen nicht stattgefunden haben, muß P′ vor der Deformation da gelegen haben,

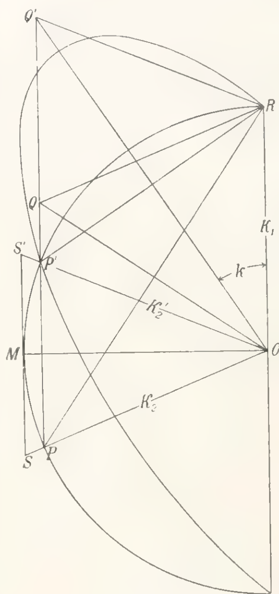


Fig. 6.

wo die der Schiebungsrichtung OR parallele Grade durch P′ den Kreis zum zweiten Male trifft, nämlich in P; die zweite Kreisschnittebene hat also vor der Deformation die Lage OP = K_2 gehabt. Der Winkel, um welchen sie gekippt ist, beträgt POP′ = 2 (90⁰—2 k), es ist also

$$\operatorname{tg}\frac{POP'}{2} = \operatorname{ctg} 2k = \frac{a^2-1}{2a}$$

und die Größe der Schiebung, d. i. die Verschiebung der Teilchen, welche sich in einer Ebene parallel K_1 im Abstande 1 von ihr befinden beträgt

$$SS' = s = a - \frac{1}{a}.$$

Unter allen zur Ebene der Schiebung S senkrechten Ebenen erfährt K_2 die größte Kippung; denn eine Richtung, welche mit OM den Winkel $\alpha = \operatorname{arc\,tg} x$ einschließt, bildet nach der Deformation damit einen Winkel $\alpha' = \operatorname{arc\,tg}(x + s)$, die Kippung beträgt also

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg}(x + s) - \operatorname{arc\,tg} x;$$

Nun wird

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{1 + (x + 1)^2} - \frac{1}{1 + x^2} = 0$$

für $x = -\frac{s}{2}$. Dieser Wert von x entspricht einem Maximum, denn das Minimum wird offenbar erhalten für $x = \infty$, d. h. für die Ebene K_1. Dem Wert $x = -\frac{s}{2}$ entspricht aber die Lage von K_2.

Die beiden Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 sind die einzigen in denen keine Verzerrung eintritt, während die Ebene der Schiebung S die größte Verzerrung erfährt.

Ein aus OP und OR konstruierter Rhombus OPQR geht durch die Deformation über in OP'Q'R, seine Diagonalen PR und OQ in P'R und OQ', sie vertauschen dabei ihre Längen. Zugleich fällt OQ' als Winkelhalbierende der Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 zusammen mit der großen Achse des Ellipsoids, also ist P'R parallel seiner kleinen Achse und die beiden Diagonalen des aus den Spuren der Kreisschnittsebenen gebildeten Rhombus entsprechen also jenen beiden Ebenen welche vor wie nach der Deformation aufeinander senkrecht stehen.

Figur 6 läßt erkennen, daß man die, etwa durch ein in P parallel σ_1 wirkendes Kräftepaar bewirkte Deformation des Rhombus OPQR zerlegen kann in 1. eine Kontraktion in der Richtung PR auf die Länge P'R, verbunden mit einer Dilatation in der Richtung OQ auf die Länge OQ', und 2. in eine Drehung des so deformierten Rhombus um den Winkel $QOQ' = 90^0 - 2k$.

2. Kristallographische Orientierung. Ein von K_1, K_2 und S gebildetes Parallelopiped wird durch die Deformation in ein ihm deckbar gleiches verwandelt; seiner Lage nach kann letzteres durch Hemitropie sowohl um die Normale von K_1 wie um σ_1 erhalten werden. Ueber die kristallographische Orientierung des deformierten Parallelopipeds ist von vornherein nichts auszusagen, die Erfahrung zeigt aber, daß sowohl K_1 wie K_2 nach der Deformation dieselben Eigenschaften haben wie vorher, daß ebenso der kristallographische Charakter der Schiebungsrichtung und der Ebene der Schiebung derselbe geblieben ist. Soweit die kristallographische Bedeutung der genannten Ebenen und Richtungen in Frage kommt, kann also ein Parallelopiped von der kristallographischen Orientierung des verschobenen ebenfalls durch Hemitropie sowohl um die Normale von K_1 wie um σ_1 erhalten werden, hinsichtlich der kristallographischen Orientierung aller Ebenen und Richtungen des verschobenen Teiles kann aber im allgemeinen (z. B. stets bei triklinen Kristallen) nur das eine oder das andere der Fall sein, indem die Hemitropie um die Normale zu K_1 zu einem nach K_1 symmetrischen Zwillinge führen würde, die um σ_1 zu einem Zwillinge nach σ_1.

Die Beobachtung ergibt nun, daß in der Tat entweder das eine oder das andere der Fall ist, und daß ferner, wie es bei allen sicher bekannten gewachsenen Zwillingen zutrifft, im ersten Falle (I) diejenige Fläche, deren sämtliche Richtungen beiden, dem verschobenen und unverschobenen Teil, gemeinsam ist, das ist die Gleitfläche K_1, im zweiten Falle (II) jene Richtung, deren sämtliche Ebenen beiden Kristallen gemeinsam sind, das ist die Schiebungsrichtung σ_1, rational ist. Die einfachen Schiebungen, bei welchen K_1 rational ist, werden als erster Art (I), jene bei welchen σ_1 rational ist, als zweiter Art (II) bezeichnet.[1])

I. Einfache Schiebungen erster Art. Sind (Fig. 7) X und Y zwei rationale Kanten in der Gleitfläche K_1, Z die Schnittlinie der zweiten Kreisschnittsebene K_2 mit

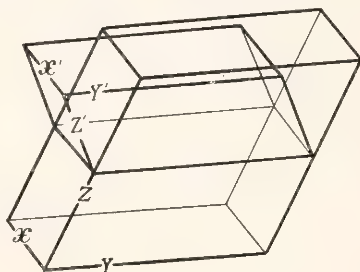


Fig. 7.

der Ebene der Schiebung S, so geht jedes Parallelopided, dessen Kanten X, Y, Z parallel sind durch die einfache Schiebung in ein mit ihm deckbar gleiches, in bezug auf K_1 zu ihm symmetrisch gelegenes mit den Kanten $X' \parallel X$, $Y' \parallel Y$, und Z' über, und eine Fläche H mit den Indices $(h_1\ h_2\ h_3)$ in bezug auf X, Y, Z als Achsen wird zu einer Fläche H', welche in bezug auf das

[1]) Nach E. v. Fedorow lassen sich Kristalle nur auf diese beiden Arten so deformieren, daß sie ihrer Art nach erhalten bleiben.

zu X, Y, Z nach K_1 symmetrisch gelegene Achsenkreuz X', Y', Z' die Indices erhält

$$h_1' = h_1,\ h_2' = h_2,\ h_3' - h_3.$$

Die Fläche H' hat also einen anderen kristallographischen Charakter als H, sie hat nämlich diejenigen kristallographischen Eigenschaften, welche am unverschobenen Teil einer Fläche mit den Indices $(h_1\ h_2\ h_3)$ zukommen. Man kann daher den deformierten Teil des Kristalls eventuell daran erkennen, daß er im allgemeinen von ganz bestimmten anderen, aus den ursprünglichen hervorgegangenen Flächen begrenzt ist, und kann aus der Art dieser Flächen und ihrer Orientierung zu jenen aus welchen sie entstanden auf die die einfache Schiebung bestimmenden Elemente K_1 und K_2 zurückschließen.

Sind die Flächen ursprünglich nicht auf 2 Kanten in K_1 und die Schnittlinie Z von S und K_2 als Koordinatenachsen, sondern auf ein Achsenkreuz ε, η, ζ bezogen, für welches K_1 die Indices $(k_{11} k_{12} k_{13})$ und Z die Indices $[\sigma_{21} \sigma_{22} \sigma_{23}]$ zukommen, so ist zur Ermittelung der Indices $(h_1'\ h_2'\ h_3')$, welche eine Fläche $(h_1\ h_2\ h_3)$ in bezug auf das zu ε, η, ζ in Zwillingsstellung nach K_1 stehende Achsenkreuz zukommen, eine zweimalige Achsentransformation nötig. Die Rechnung ergibt dann:

$$\left.\begin{aligned} \varrho h_1' &= 2k_{11}\Delta_h - h_1\Delta \\ \varrho h_2' &= 2k_{12}\Delta_h - h_2\Delta \\ \varrho h_3' &= 2k_{13}\Delta_h - h_3\Delta \\ &\text{darin ist:} \\ &\varrho \text{ ein Proportionalitätsfaktor,} \\ \Delta &= k_{11}\sigma_{21} + k_{12}\sigma_{22} + k_{13}\sigma_{23} \\ \Delta_h &= h_1\,\sigma_{21} + h_2\,\sigma_{22} + h_3\,\sigma_{23} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Der Faktor Δ ist eine für jede einfache Schiebung von der gegenseitigen Orientierung von K_1 und σ_2 abhängige, von Null verschiedene Konstante; der Wert von Δ_h hängt von der Orientierung der Fläche X zur Richtung Z ab. Beide, und damit auch $(h_1'\ h_2'\ h_3')$ sind nur rational, wenn die Indices von K_1 und von Z es sind und umgekehrt.

Für alle Flächen, welche der Zone $Z = [\sigma_{21}\,\sigma_{22}\,\sigma_{23}]$ angehören, wird $\Delta_h = 0$, für diese ist daher:

$$h_1' : h_2' : h_3' = h_1 : h_2 : h_3.$$

Die Flächen aus der Zone von Z haben also nach der Verschiebung dieselbe kristallographische Bedeutung wie vorher.

Die Durchschnittslinie Z der zweiten Kreisschnittsebene mit der Ebene der Schiebung hat also für die einfachen Schiebungen der Art I eine fundamentale Bedeutung, sie wird deshalb Grundzonenachse oder kurz Grundzone genannt, und mit σ_2 bezeichnet, da sie σ_1 ähnlich gegenübersteht wie die zweite Kreisschnittsebene K_2 der ersten K_1. Sie bestimmt offenbar mit K_1 die einfache Schiebung vollständig, und ist zu ihrer Charakterisierung besser geeignet als die oben benutzte zweite Kreisschnittsebene K_2; letztere liegt zwar in der rationalen Zone σ_2, ist aber selbst im allgemeinen irrational; denn wäre sie selbst rational, so müßte es auch ihre Schnittlinie mit K_1 sein, das ist aber im allgemeinen nicht möglich, da diese Schnittlinie zu der rationalen Richtung σ_2 senkrecht steht.

Zur Ermittelung von K_2 und σ_2 ist die Kenntnis des Indices zweier Flächen H_1 und H_2 vor, und H_1' und H_2' nach der Deformation nötig. Sie bestimmen die Gleitfläche K_1 durch die Zonen $[H_1H_1']$ und $[H_2H_2']$, ferner ergeben sich die Indices zunächst einer ersten Fläche aus der Grundzone durch die Indices der Zonen $[H_1H_2]$ und $[H_1'\ H_2']$ und die Indices einer zweiten Fläche aus der Grundzone durch die Zonen $[H_1\ H_2']$ und $[H_2H_1']$. Zur Bestimmung der Elemente einer einfachen Schiebung der Art I genügt also die Kenntnis der Indices zweier Paare von Flächen, von welchen nicht 3 in derselben Zone liegen vor und nach der Deformation.

II. Einfache Schiebungen zweiter Art. Bildet man (Fig. 8) mit zwei rationalen Ebenen aus der Zone der Schiebungsrichtung $\sigma_1 \parallel$ AB, nämlich P $\parallel$ ABCD und Q $\parallel$ ABEF und mit der zweiten Kreisschnittsebene $K_2 \parallel$ BCGE ein Parallelopiped, so geht dieses durch die Deformation in ein deckbar gleiches, in bezug auf σ_1 zu ihm hemitrop gelegenes über mit den Flächen P' $\parallel$ A'B'LJ $\parallel$ P, Q' $\parallel$ A'B'E'F' $\parallel$ Q und B'E'ML $\parallel$ K_2'. (In Figur 8 ist nur eine Hälfte des Parallelopipeds verschoben, welche sich gegenüber der unverschobenen Hälfte durch die Gleitfläche K_1 = LMNJ abgrenzt; letztere ist dadurch chrakterisiert, daß sie der Zone σ_1 angehört und ihr Umriß rechteckig ist,

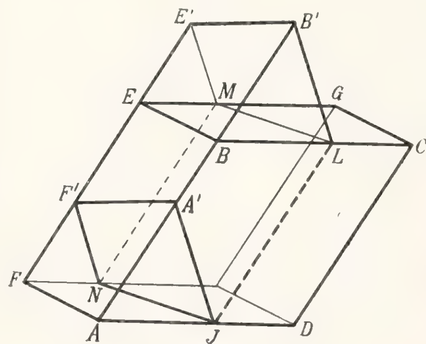


Fig. 8.

$ML \perp \sigma_1$). Eine Fläche H mit den Indices ($h_1\ h_2\ h_3$) in bezug auf die Kanten des genannten Parallelopipeds als Koordinatenachsen erfährt nun, ganz analog wie im Falle (I) eine Aenderung ihrer kristallographischen Bedeutung in $H' = (h_1\ h_2\ h_3)$. Liegen die ursprünglichen Koordinatenachsen nicht in K_2 und parallel σ_1, sondern hat σ_1 die Indices [$\sigma_{11}\ \sigma_{12}\ \sigma_{13}$] und K_2 die Indices ($k_{21}\ k_{22}\ k_{23}$), so ist wieder eine doppelte Achsentransformation nötig und die Rechnung ergibt dann für die Indices ($h'_1\ h'_2\ h'_3$) der verschobenen Fläche folgende Werte:

$$\left.\begin{array}{l} \varrho h_1' = 2k_{21}\Delta_h - h_1\Delta \\ \varrho h_2' = 2k_{22}\Delta_h - h_2\Delta \\ \varrho h_3' = 2k_{23}\Delta_h - h_3\Delta \\ \text{darin ist:} \\ \varrho \text{ ein Proportionalitätsfaktor} \\ \Delta = k_{21}\sigma_{11} + k_{22}\sigma_{12} + k_{23}\sigma_{13} \\ \Delta_h = h_1\ \sigma_{11} + h_2\ \sigma_{12} + h_3\ \sigma_{13} \end{array}\right\} \quad (2)$$

Δ ist also wieder eine von der kristallographischen Lage der Elemente der Schiebung, σ_1 und K_2 abhängige, von Null verschiedene Konstante, während Δ_h von der Orientierung der Fläche H zur Schiebungsrichtung σ_1 abhängt. Beide, und damit auch H', sind nur rational, wenn σ_1 und K_2 es sind und umgekehrt. Die Schiebungsrichtung hat hier daher eine analoge fundamentale Bedeutung wie die Grundzone σ_2 im Falle I, sie ist zur Charakterisierung der einfachen Schiebung besser geeignet als K_1, weil diese, analog wie im Falle I die zweite Kreisschnittsebene K_2, im allgemeinen irrational ist, denn es ist diejenige Ebene aus der Zone σ_1, deren Schnittlinie mit K_2 auf σ_1 senkrecht steht (Fig. 8, LMNJ).

Die Ermittelung der Elemente der Schiebungen der Art II kann analog wie bei I geschehen.

Reziproke einfache Schiebungen. Aus Gleichung (1) sowohl wie (2) ergibt sich, daß, wenn eine Fläche H in H' übergeht, umgekehrt eine Fläche H' durch die einfache Schiebung die Indices von H erhält und also den Charakter von H annimmt.

Werden nun bei zwei einfachen Schiebungen desselben Kristalls, einer der Art I, einer der Art II gleichzeitig die Verhältnisse

$$\text{(I)}\ \sigma_{11} : \sigma_{12} : \sigma_{13} = \text{(II)}\ \sigma_{21} : \sigma_{22} : \sigma_{23}$$

und

$$\text{(I)}\ k_{21} : k_{22} : k_{23} = \text{(II)}\ k_{11} : k_{12} : k_{23}$$

so werden die Transformationsformeln (1) und (2) identisch.

Erfährt also ein Kristall nacheinander beiderlei Deformationen, so wird er nachher von denselben Flächen begrenzt wie vorher. Derartige einfache Schiebungen, welche an Kristallen derselben Art besonders häufig vorkommen, sind demnach dadurch charakterisiert, daß K_1 und K_2 und gleichzeitig σ_1 und σ_2 ihre Rollen vertauschen; sie heißen reziproke.

3. Spezielle Fälle der einfachen Schiebungen. Die vorhin angestellten Betrachtungen gelten speziell für alle triklinen Kristalle, z. B. $BaCdCl_4 . 4H_2O$, hier sind zwei reziproke einfache Schiebungen bekannt mit den Elementen

$$\text{(I)}\ K_1 = (010),\ \sigma_2 = [010];$$
$$\text{(II)}\ \sigma_1 = [010],\ K_2 = (010).$$

Da die Elemente ungefähr senkrecht zueinander stehen, ist die Größe der Schiebung nur gering. Die Gleitfläche im Falle II, d. i. die Zusammensetzungsfläche des entstandenen Zwillings nach [010], erhält, wenn α, β, γ die Winkel, a, b, c, die Längeneinheiten der Koordinatenachsen sind, die Indices

$$k_{21} : k_{22} : k_{23} = a.\cos\gamma : o : c.\cos\alpha$$

Da nun γ und α hier nur wenig von 90° abweichen, ändert sich die Lage dieser irrationalen Zusammensetzungsfläche sehr stark bei nur kleinen, etwa mit der Temperatur erfolgenden Aenderungen von α und γ (analog wie der sogenannte „rhombische Schnitt“ der Plagioklaszwillinge nach dem sogenannten Periklingesetz mit dem Kalkgehalt).

Aehnliche Verhältnisse wie vorher zeigen $K_2Cd(SO_4)_2 . 2H_2O$ und verwandte Salze.

Monokline Kristalle. Sind die Elemente beide nicht von der Form h o l, liegen also nicht senkrecht zur Symmetrieebene der Holoeder bzw. nicht in ihr, so vereinfachen sich die Verhältnisse kaum gegenüber denen trikliner Kristalle. Derartige einfache Schiebungen sind z. B. bekannt bei

1) Titanit. σ_1 = [110], K_2 = (131) (nur aus der Begrenzung verzwillingter Teile erschlossen).

2. Bischofit. σ_1 = [112], K_2 = (111).

3. $CoCl_2 . 6H_2O$ und $NiCl_2 . 6H_2O$; σ_1 = [011], K_2 = (111).

4. $KClO_3 . K_1$ = (110), σ_2 = [110] und reziproke (Fig. 9a und b).

5. Kryolith σ_1 = [110], K_2 = (110).

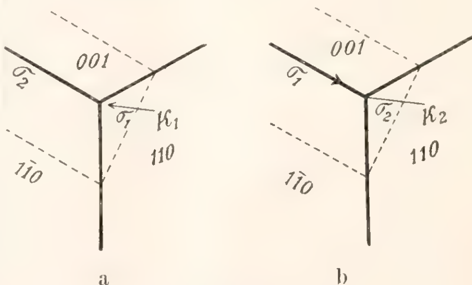


Fig. 9.

6. Kalziumchloroaluminat $K_1 = (110)$, $\sigma_2 = [310]$ und reziproke.

7. Leadhillit $K_1 = (310)$, $\sigma_2 = [110]$ und reziproke.

8. Nickelnatriumuranylacetat, $K_1 = (110)$, $\sigma_2 = [310]$ und reziproke.

9. $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $K_1 = (310)$, $\sigma_2 = [110]$ und reziproke.

Sind beide Elemente von der Form h o l, also bei

(I) $k_{12} = o$, und gleichzeitig $\sigma_{22} = o$,
(II) $\sigma_{12} = o$, und gleichzeitig $k_{22} = o$,

so wird die Ebene der Schiebung $S = (010)$, also rational, daher bei (I) auch die zweite Kreisschnittsebene K_2 und die Schiebungsrichtung σ_1, bei (II) auch die Gleitfläche K_1 und die Grundzone σ_2 rational. Man kann derartige einfache Schiebungen daher sowohl als solche erster wie zweiter Art auffassen und die Formeln (1) und (2) vereinfachen sich. Speziell in (1) wird:

$$\varrho h_2' = h_2 (\sigma_{21} k_{11} + \sigma_{23} k_{13})$$

für $h_2 = o$, wird also auch $h_2' = o$, d. h. Orthodomen bleiben Orthodomen. Beispiele, charakterisiert durch die beiden Kreisschnittsebenen, sind:

Diopsid $K_1 = (001)$, $K_2 = (100)$.

$BaCl_2 . 2H_2O$. $K_1 = (100)$, $K_2 = (001)$ und reziproke.

$Ba Br_2 . 2 H_2O$ ebenso.

Aethylmalonamid. $K_1 = (100)$. $K_2 = (001)$ und reziproke.

$KClO_3$. $K_1 = (100)$, $K_2 = (001)$ und reziproke.

Rhombische Kristalle. Von einfachen Schiebungen mit Elementen von allgemeinster Lage (d. h. weder K_1 oder K_2 senkrecht zu den Ebenen, welche für die Holoeder Symmetrieebenen sind, noch σ_1 und σ_2 in diesen Ebenen) ist bisher nur eine solche I. Art beobachtet, nämlich bei $(NH_4)NiCl_3 . 6H_2O$, $K_1 = (111)$, $\sigma_2 = [112]$ (= Kante $0\bar{2}1 : 110$). Die Kristalle sind pseudoregulär, indem ungefähr entspricht: (110) zwei Würfelflächen, (001) der dritten Würfelfläche, (111) vier Rhombendodekaederflächen, (021) zwei Oktaederflächen; es ist also die Gleitfläche K_1 annähernd senkrecht zu σ_2 (Fig. 10). K_1 enthält die zu σ_1 gleichwertige Richtung [112] = Kante [110:111] (Fig. 10).

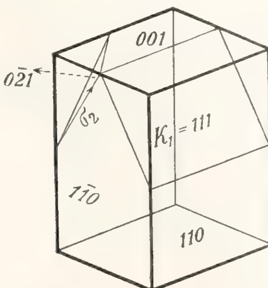


Fig. 10.

In allen anderen bisher beobachteten Fällen ist K_1 senkrecht zu einer der Ebenen, welche bei den Holoedern Symmetrieebenen sind, gleichzeitig liegt σ_2 in einer solchen Ebene[1]); dann sind also im Falle I K_2 und σ_1 gleichzeitig mit K_1 und σ_2 rational, ebenso die Ebene der Schiebung, welche mit einer der genannten Symmetrieebenen zusammenfällt und der Unterschied der beiden Arten von Schiebungen verschwindet wieder. Beispiele, charakterisiert durch die beiden rationalen Kreisschnittsebenen, sind:

1. Anhydrit, $K_1 = (101)$, $K_2 = (101)$ (Aufstellung nach Hessenberg).

2. Maleinsäureanhydrid $K_1 = (101)$, $K_2 = (\bar{1}01)$.

3. $(NH_4)NiCl_3 . 6H_2O$, $K_1 = (110)$, $K_2 = (110)$.

4. Leucit $K_1 = (110)$, $K_2 = (110)$
,, (101) $(\bar{1}01)$
,, (011) (011)

5. Saures weinsaures Magnesium-tetrahydrat, $K_1 = (110)$ $K_2 = (110)$.

6. Aragonit und Verwandte $K_1 = (110)$, $K_2 = (130)$.

7. Carnallit $K_1 = (110)$, $K_2 = (130)$.

8. $(NH_4)_2SO_4$ und Verwandte $K_1 = (110)$, $K_1 = (130)$ und reziproke.

Tetragonale Kristalle. Einfache Schiebungen mit Elementen von allgemeinster Lage gegenüber den ausgezeichneten Ebenen und Richtungen sind nicht beobachtet, ebensowenig solche mit Elementen der Form hko. In allen Fällen liegen vielmehr die beiden Kreisschnittsebenen in einer der ausgezeichneten Richtungen senkrecht zur Hauptachse.

1. Rutil, $K_1 = (101,$ $K_2 = (\bar{3}01)$,
2. Zinnstein ebenso
} nur erschlossen aus der Begrenzung verzwillingter Teile.

3. Zinn, $K_1 = (331)$, $K_2 = (\bar{1}\bar{1}1)$ (Beob. von J. Ganten 1909).

Hexagonale Kristalle. Es sind einfache Schiebungen nur an Kristallen mit dreizähliger Hauptachse bekannt, auch sind in allen Fällen K_1 und K_2 gleichzeitig rational und zwar aus der Zone ausgezeichneter zur Hauptachse senkrechter Richtungen.

1. Kalkspat $K_1 = (1012)$, $K_2 = (1011)$.

[1]) Ebenen, welche entweder selbst Symmetrieebenen oder zu einer Symmetrieachse senkrecht sind, bezw. Richtungen, welche entweder selbst Symmetrieachsen oder zu einer Symmetrieebene senkrecht sind, werden im folgenden (geometrisch) „ausgezeichnete" Ebenen bezw. Richtungen genannt.

2. $NaNO_3$ ebenso.

3. Antimon und Wismut, $K_1 = (1012)$, $K_2 = (1011)$.

4. Eisenglanz und Korund, $K_1 = (1011)$, $K_2 = (\bar{1}012)$ (nur aus der Begrenzung verzwillingter Teile erschlossen).

5. Millerit, $K_1 = (1012)$, $K_2 = (1010)$ (Beobachtet von J. *Ganten* 1909).

Reguläre Kristalle. Da hier die Normale einer jeden rationalen Fläche, und damit auch die in einer rationalen Fläche liegende Normale einer rationalen Kante stets rational ist, kann man hier jede einfache Schiebung sowohl als solche erster wie zweiter Art auffassen. Beobachtet sind bisher nur solche am gediegen Eisen, wo $K_1 = (112)$, $K_2 = (112)$ ist.

Lage der Elemente zu anderen physikalisch ausgezeichneten Flächen und Kanten. Die Gleitflächen und zweiten Kreisschnittsebenen sind, soweit rational, vielfach zugleich Spaltflächen oder Translationsebenen oder Zwillingsebenen gewachsener Zwillinge, die Schiebungsrichtungen und Grundzonen, soweit rational, vielfach Durchschnittslinie zweier Spaltflächen oder Translationsrichtungen oder Zwillingsachsen gewachsener Zwillinge.

Bei den gewachsenen Zwillingen zweiter Art ist die Zusammensetzungsfläche, soweit festgestellt, entweder identisch mit der Gleitfläche von nach demselben Gesetz durch einfache Schiebung entstehenden Zwillingen oder in anderen Fällen identisch mit der Kreisschnittsebene einer an Kristallen derselben oder verwandten Art bekannten zur genannten reziproken, oder aber es würde sich diese Lage der Gleitfläche K_2 ergeben, wenn man als zweite Kreisschnittsebene der zugehörigen einfachen Schiebung die Zwillingsebene eines zweiten an Kristallen derselben Art vorkommenden Gesetzes annehmen würde. Zuweilen (*Bischofit*) nähert sich die irrationale Gleitfläche K_2 in auffallender Weise einer rationalen Lage.

In zahlreichen Fällen verlaufen die Schiebungen derart, daß die durch Spaltung oder als Gleitflächen für Translation oder einfache Schiebung ausgezeichneten Flächen wieder in derart ausgezeichnete übergeführt werden. Am Kalkspat ist nach den Messungen von W. *Voigt* der elastische Widerstand innerhalb der Ebene der Schiebung (1210) ein Minimum nahezu für die Schiebungsrichtung in der Gleitfläche (1012).

4. *Bedeutung der einfachen Schiebungen.* a) *Für die Kristallstruktur.* Bei Kristallen des monoklinen und rhombischen Systems lassen sich hinsichtlich der gegenseitigen Lage der beiden Elemente der einfachen Schiebungen *zwei Fälle* unterscheiden.

Im *Falle a* enthält bei Schiebungen erster Art K_1 eine zu σ_2 gleichwertige Richtung, bei denen zweiter Art liegt σ_1 in einer mit K_2 gleichwertigen Ebene. (Beispiele 1 bis 5 der monoklinen und der rhombischen Kristalle.)

Im *Falle b* trifft dies nicht zu; es lassen sich dann aber die Koordinatenachsen so wählen, daß das Verhältnis zweier Indices des einen Elementes gleich dem dreifachen der entsprechenden Indices des anderen wird. Beispiele 6 bis 9 der monoklinen, 6 bis 8 der rhombischen Kristalle.

Die Tatsache, daß pseudohexagonale Kristalle, gleichgültig ob monoklin oder rhombisch, stets der Gruppe b angehören, weist auf einen Zusammenhang zwischen der diesen Kristallen etwa zuzuschreibenden Raumgitterstruktur und den Elementen ihrer einfachen Schiebungen hin. Es ergibt sich, daß das Raumgitter derartiger rhombischer Kristalle nur von *rhombischen Säulen* (zentriert oder nicht zentriert) gebildet werden kann (nicht von Parallelopipeden mit rechteckiger Basis), und zwar müssen die Seitenflächen der Säulen der einen oder anderen Kreisschnittsebene parallel sein. Für monokline Kristalle gilt im Falle b Analoges, auch für tetragonale und reguläre Kristalle läßt sich bei einer analogen Lage der Elemente das Raumgitter bis zu einem gewissen Grade bestimmen (Rutil, Zinnstein, Zinn, Eisen). Im Falle a kann das Raumgitter derartiger rhombischer Kristalle sowohl das rhombischer Säulen wie auch von Parallelopipeden mit rechtwinkliger Basis (zentriert oder nicht zentriert) sein, indessen müssen die Kreisschnittsebenen den Seitenflächen der ersteren oder Diagonalebenen der letzteren parallel laufen. (Beispiele 1 bis 5 der rhombischen Kristalle.) Auch hier läßt sich das Resultat auf gewisse Schiebungen monokliner Kristalle (Beispiel 1 bis 5) übertragen. Es ist bisher keine Kristallart bekannt, bei welcher die Zahl der einfachen Schiebungen und die Lage ihrer Elemente ausreichen, die Art ihres Raumgitters vollständig zu bestimmen (vorausgesetzt, daß ihr überhaupt Raumgitterstruktur zukommt).

Nach *Wallerant* ist die *allgemeine geometrische Bedingung* dafür, daß in einem Raumgitter einfache Schiebungen der Art I oder II möglich sind, die, daß bei I. entweder die Gleitfläche K_1 die Seitenfläche eines Elementarparallelopipeds und σ_2 parallel der (außerhalb K_1 liegenden) dritten Kante desselben sei, oder daß K_1 parallel einer Diagonalfläche[1]) eines Elementar-

[1]) Das ist eine Ebene durch zwei gegenüberliegende Kanten des Parallelopipeds.

parallelopipeds und gleichzeitig σ_2 parallel demjenigen (außerhalb K liegenden) Diagonaldurchmesser desselben sei, welcher parallel der Ebene liegt, in der sich die beiden gegenüberliegenden Kanten nicht befinden (analog bei Schiebungen der Art II). Die eben mitgeteilten speziellen Beziehungen zwischen den Elementen und der Raumgitterstruktur sind mit diesen allgemeinen Bedingungen im Einklang.

Bei diesen nahen Beziehungen zwischen den Elementen der einfachen Schiebungen und der Raumgitterstruktur ist es wahrscheinlich, daß die Kristalle nach der Symmetrie des Schiebungsvorganges in dieselben 7 Klassen zerfallen wie die Raumgitter, daß also je alle regulären, alle hexagonalen, alle tetragonalen, alle trigonalen in dieser Hinsicht ebenso von gleicher Symmetrie sind wie alle rhombischen, alle monoklinen und alle triklinen Kristalle, wo diese Gleichheit wegen der zentrischen Symmetrie des Schiebungsvorganges selbstverständlich erscheint. Indessen sind Beispiele einfacher Schiebungen an teilflächigen Kristallen der erstgenannten Kristallsysteme bisher nicht bekannt.

β) Für die Zustandsänderungen. In zahlreichen Fällen in denen durch thermische Analyse oder anderweitig Zustandsänderungen in Kristallen nachgewiesen sind, werden diese von einfachen Schiebungen begleitet, welche aber bisher nur selten näher untersucht sind. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang wird auch dadurch angedeutet, daß bestimmte Symmetrieänderungen bei der Zustandsänderung mit bestimmten Lagen der Elemente der einfachen Schiebung verknüpft sind, wie das namentlich von sogenannten mimetischen Kristallen bekannt ist. So haben bei den pseudohexagonalen Kristallen von Aragonit, Nickelnatriumuranylacetat, $(NH_4)_2SO_4$ u. a. K_1 und K_2 die Lage von hexagonalen Pseudosymmetrieebenen, ebenso haben die Ebenen K_1 und K_2 in den verschiedenen Schiebungen des pseudoregulären Leucit die Lage rhombendodekaedrischer Pseudosymmetrieebenen u. ä. Die Ebenen K_1 können in diesen Fällen dadurch zu wahren Symmetrieebenen werden, daß nach K_1 lamellare, verschobene und unverschobene Teile von nur molekularer Dicke miteinander abwechseln (analog σ_1 zu wahren zweizähligen Symmetrieachsen). Indessen ist der Zusammenhang zwischen der Lage der Elemente und der Symmetriedifferenz der in einander sich verwandelnden Modifikationen noch nicht hinreichend klargelegt.

Daß Temperaturerhöhung einfache Schiebungen bei zahlreichen Kristallen begünstigt, wird vermutlich in erster Linie auf einer Verminderung der inneren Reibung, speziell längs den Gleitflächen (ähnlich wie bei bloßen Translationen) beruhen; man kann sich dies bewirkt denken durch eine Vergrößerung des Abstandes der Schichten parallel K_1, vermutlich auch begleitet von einer Aenderung in der Orientierung ihrer Teilchen und vielleicht auch ihrer Konfiguration. Darauf weist z. B. auch die leichte Trennbarkeit nach den Grenzflächen K_1 zwischen verschobenen und unverschobenen Teilen hin, ebenso die Beobachtung am $KClO_3$, daß einfache Schiebungen längs (001) hier vor sich gehen, wenn während der Einwirkung des Kräftepaares kein Druck auf $K_1 = (001)$ ausgeübt wird, während im anderen Falle, wenn also einer etwaigen Ausdehnung senkrecht zu K_1 entgegengewirkt wird, nur Translation längs (001) stattfindet.

Außer von solchen Abstandsänderungen senkrecht zur Gleitfläche kann eine geringere Dichte der bei steigender Temperatur entstehenden Modifikation auch bedingt sein durch hohle Kanäle, welche da auftreten müssen, wo Lamellen nach mehreren (gleichartigen oder ungleichartigen) Gleitflächen einander durchkreuzen. Dadurch können (bei molekularen Dimensionen der Lamellen) Winkeländerungen (auch in K_1 selbst) bedingt werden, welche bei manchen pseudohexagonalen und pseudotetragonalen Kristallen zu bemerkenswerten Annäherungen an entsprechende Winkel wahrhaft hexagonaler bezw. tetragonaler Kristalle führen.

Da merkliche Dichteänderungen in festen Körpern im allgemeinen sehr erhebliche Druckkräfte erfordern, wäre nach obigem anzunehmen, daß dies auch für die einfachen Schiebungen gelten wird. Indessen ist zu bedenken, daß hier hohe Drucke im allgemeinen leicht zu erzielen sein werden, da die Umlagerung nacheinander für jede molekulare Schicht parallel der Gleitfläche erfolgt, der Druck daher streng genommen immer nur auf einen Streifen von molekularer Breite zu wirken braucht. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es nicht, daß die Größe der Schiebung die Leichtigkeit, mit welcher sie vor sich geht, merklich beeinflußt.

γ) Für Geologie und Technik. Wo Substanzen, welche einfacher Schiebungen fähig sind, deren aufgewachsene Kristalle aber im allgemeinen keine Zwillingsbildung nach Gleitflächen zeigen, in gepreßten Gesteinen liegen, bekundet ihre Zwillingslamellierung den Gebirgsdruck (Diopsid (001), Titanit [110], Bischofit, Rutil, Eisenglanz, Kalkspat u. a.). Bei manchen dieser Minerale kann man bis jetzt einfache Schiebungen nicht bewirken, hat aber umgekehrt auf ihre Fähigkeit sie einzugehen geschlossen aus

dem Vorkommen stark lamellierter Kristalle nur in gepreßten Gesteinen, der Art der Kristallflächen an der Schmalseite der Lamellen, ihrer gegenseitigen Verwerfung u. a. Die Abnahme der Kohäsion längs den Zusammensetzungsflächen, die Entstehung von Oberflächen an den verschobenen Teilen, welche einer Gleichgewichtslage zwischen Kristall und umgebender Lösung nicht entsprechen, sowie eventuell die Bildung zahlreicher feiner hohler Kanäle mögen dabei die Angreifbarkeit der deformierten Kristalle manchmal so erhöhen, daß die Deformation die Ursache besonders schneller Auflösung oder Umbildung solcher Kristalle wird (Kalkspat, Diopsid, Titaneisen). Das Fehlen des Leucit in allen älteren Eruptivgesteinen beruht wohl auf seiner leichten Zersetzbarkeit, die aber zweifellos durch die stets vorhandene feine Lamellierung und die damit verbundenen hohlen Kanäle gefördert wird.

In der Technik hat man (vgl. oben S. 1143) das Auftreten von Gleitstreifen vielfach zur Erkennung der Elastizitätsgrenze von Metallen benutzt, ohne aber meist die durch einfache Schiebung entstandenen Lamellen von bloßen Translationslamellen zu unterscheiden. Mit Sicherheit bekannt sind einfache Schiebungen am Antimon, Wismut, Eisen und Zinn (bei letzterem beruht darauf das sogenannte Zinngeschrei).

Literatur. *E. Reusch, Pogg. Ann.* **132**, *441, 1867 und* **147**, *307, 1872. — G. Rose, Abhandlungen der Berliner Akademie für das Jahr 1868, 57. — H. Baumhauer, Zeitschrift für Kristallographie* **3**, *588, 1879. — O. Mügge, Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1883 I, 32; 1886 I, 185; 1888 I, 131; 1889 I, 130 und II, 98; B. B. VI, 274, 1889; 1894 I, 106; 1899 II, 55; B. B. XIV, 246, 1901; 1906 I, 91; Fortschr. d. Min.* **1**, *56, 1911. — Th. Liebisch, Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. B. B. VI, 105, 1888. — Keith, Neues Jahrbuch für Mineralogie VI, 177, 1889. — A. Johnsen, Neues Jahrbuch für Mineralogie B. B. XXIII. 237, 1907; Fortschritte der Mineralogie* **3**, *110, 1913. — P. Fischer, Neues Jahrbuch für Mineralogie B. B. XXXII, 1, 1911. — F. Wallerant, Cristallographie, Paris 1909, 37. — E. v. Fedorow, Verhandlungen der Kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft Petersburg* **26**, *433, 1890. Zeitschr. f. Krist.* **22**, *70, 1894. — W. Voigt, Annalen der Physik* **39**, *432, 1890. Abbildung von Modellen bei O. Mügge. Centralbl. für Min. usw. 1912, 418.*

3. Unelastische Deformationen mit Trennung (Sprödes Verhalten). 3a) Spaltbarkeit. 1. Begriff und Maß. Während in isotropen (Glas) oder wegen ihrer Feinkörnigkeit quasiisotropen Körpern (dichte Minerale und Gesteine) bei hinreichend kräftigem Schlag unebene, meist muschlige oder splitterige Trennungsflächen entstehen, bilden sich bei homogenen Kristallen mehr oder weniger ebene Spaltflächen. Ein erprobtes Maß für die Vollkommenheit der Spaltbarkeit gibt es bisher nicht; im allgemeinen wird angenommen, daß sie um so vollkommener ist, je ebener oder glatter die Spaltfläche ist (abgesehen von etwa gleichzeitig eingetretenen plastischen Verbiegungen). Die Vollkommenheit der Spaltbarkeit ist wohl nicht als ein Maß der Kohäsion[1]), als vielmehr der Kohäsionsunterschiede im Kristall anzusehen; sind diese Unterschiede nur gering, so wird die Form und Lage der Trennungsfläche schon durch geringe Inhomogenitäten des Kristalls und kleine Aenderungen der Richtung und Art der Beanspruchung erheblich beeinflußt und erscheint daher wenig regelmäßig. Die vollkommensten Spaltflächen wird man dann erzielen, wenn die durch den Schlag bewirkte Beanspruchung lediglich Spannung und zwar möglichst nur in der Richtung der Normalen der Spaltfläche hervorruft, wie es beim Aufsetzen eines Meißels auf eine zur Spaltfläche möglichst senkrechte Ebene nach der Spur der Spaltfläche der Fall ist. Die zu erzielende Dünne der Spaltblättchen ist je nach der Vollkommenheit und Leichtigkeit der Spaltung, Größe und Homogenität des Materials und Geschicklichkeit des Experimentators sehr verschieden. Ueber die Abhängigkeit der Spaltbarkeit von Temperatur und Druck ist bisher nichts bekannt.

2. Kristallographische Lage. Die Spaltflächen haben meist sehr einfache rationale Indices, vielfach sind sie parallel oder senkrecht zu (geometrisch) ausgezeichneten Ebenen und Richtungen. Ueber ihre Lage zu Maximis und Minimis der Dehnungs- und Drillungskoeffizienten sind Gesetzmäßigkeiten nicht bekannt, mit Gleitflächen fallen sie vielfach zusammen. Beobachtet ist Spaltbarkeit nach folgenden Formen:

1. reguläre Kristalle nach (100) (Steinsalz, Bleiglanz), (111) (Flußspat, $(NH_4)_2SiF_6$), (110) (Zinkblende, CuJ); anscheinend nicht nach mehreren dieser Formen gleichzeitig, auch nicht nach anderen Formen;

2. hexagonale Kristalle nach (0001) (Beryll) und einem hexagonalen Prisma (Cancrinit, Wurtzit) (anscheinend nicht gleichzeitig nach Prismen erster und zweiter Stellung); anscheinend nicht nach anderen Formen, wohl aber nach den genannten gleichzeitig (Apatit);

[1]) Als Maß der Kohäsion selbst kann etwa die Leichtigkeit der Spaltung gelten (gemessen durch die Zerreißfestigkeit senkrecht zur Spaltfläche).

3. tetragonale Kristalle nach (001) (Apophyllit, Hausmannit), Prismen erster und zweiter Ordnung, auch nach beiden gleichzeitig (Rutil, Skapolithe), ferner nach Pyramiden erster oder zweiter Ordnung (Anatas), auch nach mehreren der genannten Formen gleichzeitig (Anatas); nicht nach ditetragonalen Pyramiden und Prismen.

4. trigonale Kristalle nach (0001) (Molybdänglanz, Antimon), hexagonalen Prismen (Zinnober (1010), Willemit (1120), Rhomboedern (Kalkspat) (auch nach positiven und negativen gleichzeitig, (Millerit, Pyrophanit) auch nach mehreren der genannten Formen gleichzeitig, nicht nach Pyramiden zweiter Stellung, dihexagonalen Prismen und Flächen skalenoedrischer Lage;

5—7. bei rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallen nach allen Formen, vielfach auch nach mehreren gleichzeitig.

Da systematische experimentelle Untersuchungen über die Spaltbarkeit speziell in den nicht-holoedrischen, aber zentrisch-symmetrischen Symmetrieklassen fehlen, erscheint die Einteilung der Kristalle nach ihren Spaltformen in die vorstehenden 7 Gruppen nicht hinreichend gesichert. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei geeigneter Beanspruchung Trennungen auch nach anderen mehr oder weniger ebenen und rationalen Flächen als den gewöhnlich als Spaltflächen aufgeführten zu erzielen sind, namentlich nach solchen, welche symmetrisch zu den gewöhnlichen Spaltflächen oder sonst in ausgezeichneten Zonen liegen. Dahin gehören vielleicht die sogenannten Reißflächen. Sie entstehen durch Beanspruchung auf Zug, z B. am Kalkspat parallel (1120) beim Pressen eines Spaltstückes zwischen zwei gegenüberliegenden Polkanten, bei Steinsalz parallel (110) beim Pressen eines Spaltstückes zwischen zwei gegenüberliegenden Würfelkanten, beim Diopsid parallel (010), beim Pressen zwischen zwei in (010) gegenüberliegenden Prismenkanten.

Nicht zu verwechseln mit den Spaltflächen sind Absonderungsflächen nach früheren Oberflächen des Kristalls infolge Unterbrechungen des Wachstums, sie lassen sich nicht, wie wahre Spaltfläche an jeder Stelle des Kristalls herstellen (Kappenquarz, Vesuvian, Wolframit).

3. Oberflächenbeschaffenheit. Spaltflächen haben im allgemeinen eine andere Beschaffenheit als die gewachsenen Flächen gleicher Lage, indem ihnen die von Anätzung oder Ungleichheiten des Wachstums herrührende Oberflächenzeichnung fehlt. Dagegen erscheinen manche faserig, entweder durch oscillatorische Kombination mit benachbarten Spaltflächen (z. B. (110) bei Hornblende und Rutil), besonders aber solche außerhalb der Zone einer leichten Translationsrichtung. An letzteren sind ebene Teile oft kaum zu erhalten, indem die Beanspruchung auf Spaltung meist auch Biegung unter Translation und also Translationsstreifung auf der entstehenden Spaltfläche nach sich zieht. Ihre durch starke Beugung ausgezeichneten Reflexe liegen dann stets in der Zone zur Translationsfläche (z. B. sogenannter faseriger Bruch nach $(\bar{1}11)$ am Gips, im Gegensatz zum sogenannten muschligen nach (100), das ist die Spaltfläche aus der Zone der besten Translationsrichtung; faserige Trennungsflächen (hol) und (h . 3 h . l) bei Glimmern; (001) bei Antimonglanz und isomorphen, im Gegensatz zur muschligen Oberfläche der Spaltfläche (100); Anhydrit auf (010); Cyanit auf (001), im Gegensatz zu (010) u. a.). Bei großer Vollkommenheit der Spaltung zeigen die Spaltflächen gut durchsichtiger Kristalle infolge Interferenz des an den ihnen parallelen Sprüngen reflektierten Lichtes vielfach Perlmutterglanz (Heulandit, Apophyllit, Glimmer), so daß der Grad dieses Glanzes ein Maß der Vollkommenheit der Spaltung sein und dazu dienen kann die Ungleichartigkeit von Spaltflächen zu erkennen. Manchmal tritt dieser Perlmutterglanz erst beim schnellen Erhitzen infolge Aufblätterung durch das Entweichen flüchtiger Einschlüsse oder durch ungleiche Dilatation ein (Anhydrit, manche Glimmer).

4. Bedeutung. *a*) Für die Kristallstruktur. Bei Annahme von Raumgitterstruktur schreibt man den Spaltflächen besonders großen Abstand, also auch besonders große Netzdichte zu. Für einen solchen Zusammenhang spricht auch, daß sehr große Vollkommenheit bei regulären Kristallen, wo das Verhältnis zwischen Abstand und Netzdichtigkeit einen gewissen Wert nicht überschreiten kann, weniger oft erreicht wird als bei Kristallen niederer Symmetrie, wo jenes Verhältnis beliebig groß sein kann. Bei höchst vollkommen spaltbaren Mineralen fehlen obiger Annahme entsprechend meist flach zur Spaltfläche geneigte Kristallflächen (Glimmer, Chlorit, Heulandit, Apophyllit, Ganophyllit, K_4FeCy_6 3 H_2O). Im Zusammenhang damit steht ferner wohl, daß die Spaltung, falls „höchst" vollkommen fast stets nach pinakoidalen Formen erfolgt.

Indessen kommt es außer dem Abstand der Netzebenen offenbar sehr wesentlich auf die Eigenschaften der die Raumgitter besetzenden Teilchen an. Bei regulären Kristallen z. B. stehen zwar den drei Arten von Raumgittern auch nur drei Arten von

Spaltformen gegenüber, aber den sehr großen Unterschieden in der Vollkommenheit der Spaltung, auch bei Spaltung nach derselben Form, entsprechen keinerlei Unterschiede in der Art der Raumgitter, wenn man diese nicht in den absoluten Dimensionen ihrer Primitivparallelopipede sehen will, deren Einfluß aber auch erst durch ihr Verhältnis zur Größe der das Gitter besetzenden Teilchen verständlich werden würde. Bei Annahme von Struktur nach ineinander gestellten Gittern (regelmäßigen Punktsystemen) wäre ein so einfacher Zusammenhang zwischen Spaltbarkeit und Abstand der Netzebenen in jedem der das Punktsystem aufbauenden Raumgitter nicht zu erwarten.

Man hat für Kristalle, welche als isomorph gelten sollen, wohl „Gleichheit" der Kohäsionseigenschaften, besonders der Spaltbarkeit verlangt; die Erfahrung lehrt, daß in der Tat chemisch und kristallographisch nahe verwandte Substanzen vielfach Spalt- und Gleitflächen von analoger Lage haben, daß aber einerseits dies keineswegs stets der Fall ist, daß andererseits manche unzweifelhaft nichtisomorphe ebenfalls darin übereinstimmen. Macht man zur Bedingung für Isomorphie die Mischbarkeit im kristallinen Zustande, so ist zu bedenken, daß diese dem Grade nach sehr verschieden und stark von der Temperatur abhängig ist und über die Abhängigkeit der Spaltbarkeit von der Temperatur nichts bekannt ist. Die Hauptschwierigkeit für einen näheren Vergleich verschiedenartiger Kristalle hinsichtlich Spaltung und Gleitung liegt darin, daß diese Eigenschaften bisher wesentlich nur qualitativen, nicht auch quantitativen Bestimmungen zugänglich sind.

β) Für die Geologie. Da die gewachsenen Kristallflächen in all ihrer Mannigfaltigkeit nur dem Rationalitätsgesetz unterliegen, auch die Flächenzeichnung gleichartiger mit der Bildungsweise schwankt, so daß sie daran nicht immer erkannt werden können, sind die in ihrer Lage durchaus beständigen Spaltflächen ein wichtiges Mittel zur Orientierung namentlich an flächenreichen Kristallen. Eine noch größere Bedeutung gewinnt die Spaltbarkeit für die Deutung der nicht kristallographisch begrenzten Gesteinsgemengteile; namentlich in ihren Dünnschliffen verraten sich ihre Spaltflächen durch Risse, die je nach der Vollkommenheit der Spaltung mehr oder weniger gradlinig und zahlreich sind, wobei Zahl und Richtung zugleich wichtige Anhaltspunkte für die Orientierung der Durchschnitte liefern. (Aehnliches gilt von den Gleitflächen.)

Die natürlich vorkommenden, namentlich die gesteinsbildenden Minerale sind zum Teil infolge gebirgsbildender Vorgänge, zum Teil auch wohl infolge mechanischer Beanspruchung bei der Bewegung und Abkühlung schmelzflüssiger Massen, soweit sie gute Spaltbarkeit haben, fast stets von Spaltrissen durchsetzt. Diesen folgen vielfach die Zersetzungsvorgänge, so daß gute Spaltbarkeit im allgemeinen ihre Zersetzung beschleunigt, während unter den unveränderten Mineralen der Verwitterungsrückstände der Gesteine auffallend viele ohne deutliche Spaltbarkeit sich häufen (Quarz, Turmalin, Zircon, Granat, Magnetit, Spinelle, Korund, Titaneisen, Staurolith).

γ) Die Technik macht sich z. B. bei der Bearbeitung der Edelsteine (namentlich des Diamant) die Spaltbarkeit zunutze; im ganzen ist sie aber für die Technik von geringer Bedeutung, da diese im allgemeinen nicht einzelne Kristalle, sondern Aggregate verarbeitet, wobei mehr die Art des Verbandes der einzelnen Individuen als die Spaltung des einzelnen von Bedeutung ist. Dies gilt namentlich für steinige Materialien; bei metallischen kommt es außerdem mehr auf die Elastizität und Plastizität an.

Literatur. *M. L. Frankenheim, De crystallorum cohaesione. Diss. Breslau 1829. — A. Sadebeck, Ueber die Teilbarkeit der Kristalle. Schr. d. Naturw. Ver. f. Schleswig-Holstein* **2**, *29, 1876. — H. Tertsch, Zeitschr. f. Kristallographie usw.* **47**, *56, 1909. — A. Johnsen, Fortschritte der Mineralogie* **3**, *95, 1913.*

3b) Zerreißfestigkeit und Druckfestigkeit. Die Zerreißfestigkeit wird gemessen durch das Gewicht, welches zum Zerreißen eines vertikal hängenden Stabes nötig ist, geteilt durch die Größe des kleinsten horizontalen Querschnittes. Als Trennungsfläche wäre jene Horizontalebene von kleinstem Querschnitt zu erwarten, wenn der Stab völlig homogen wäre und der Zug lediglich an der horizontalen Unterfläche des Stabes, nicht auch seitlich, angreifen würde.

Die ersten Messungen an Kristallen sind von Sohncke an Steinsalz angestellt, aber unter experimentell unzureichenden Bedingungen. Genauere Ergebnisse erzielten Voigt und Sella ebenfalls am Steinsalz und zwar ergab sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß die Zerreißungsfestigkeit außer von der kristallographischen Orientierung der Längsrichtung des Stabes auch von der seiner Seitenflächen abhängig war, was sich so deuten läßt, daß die Oberflächenschicht eine (mit ihrer kristallographischen Orientierung ebenfalls wechselnde) geringere Festigkeit besitzt als das Innere.

Bei Flußspat konnte festgestellt werden, daß di Zugkomponente senkrecht zur

Spaltungsfläche den kleinsten Widerstand findet. Von Rinne an Streifen von Glimmerblättern angestellte Messungen ergaben sehr viel höhere, aber auch relativ viel stärker schwankende Werte als bei Steinsalz.

Ueber die Druckfestigkeit von einheitlichen Kristallen liegen bisher nur einige Messungen von Rinne vor, an kristallographisch orientierten Würfeln von Quarz und Orthoklas. Der bei ersterem gefundene Wert entspricht dem Druck einer Gesteinssäule von etwa 57000 m.

Untersuchungen über das Verhalten von Gesteinen gegenüber gerichtetem Druck, bei welchem ein seitliches Ausweichen durch wechselnden Druck auf die Seitenflächen (Manteldruck) mehr oder minder erschwert und dadurch eine Annäherung an die Belastungsverhältnisse von Gesteinen in der Natur erzielt wurde, ergaben v. Kármán, daß Marmor sich unter diesen Verhältnissen um so plastischer verhielt, je mehr sich der Manteldruck einem gewissen Optimum näherte. Nach Versuchen von Adams und Nicolson geht übrigens die Deformation von Marmor auch unter allseitig gleichem Druck bei 300 bis 400° ohne Kataklase vor sich.

Literatur. *A. Sella und W. Voigt, Annalen der Physik* 48, *636, 1893.* — *F. Rinne, Centralbl. f. Mineralogie usw., 1902, 264.* — *F. Auerbach in Winkelmanns Handbuch der Physik I, 836, 847.* — *v. Kármán, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1911,* 2, *1748.* — *Adams und Nicolson, Proc. Roy. Soc.* 67, *228, 1900.*

3c) Härte. 1. Ritzmethode. Für die Härte, aufgefaßt als Ritzbarkeit, hat Mohs eine zehnstufige Skala (vgl. unten) aufgestellt, deren Glieder dadurch charakterisiert sind, daß jedes nachfolgende jedes vorhergehende ritzt. Schon flüchtige Beobachtung lehrt aber, daß es dabei auch auf die Form des ritzenden Stückes ankommt, ferner auf die kristallographische Orientierung der Fläche, welche geritzt wird und der Richtung in welcher die ritzende Spitze über die Fläche geführt wird. So ist bei Cyanit die Ritzbarkeit auf (010) gleich 7, auf (100) in der Richtung der Kante zu (010) nur 4 bis 5, senkrecht dazu 6 bis 7; Hedenbergit ist auf der vorderen Fläche von (100) in der Richtung der Kante zu (010) von unten nach oben mit einer Stahlnadel leicht ritzbar, in der Gegenrichtung nicht. Aehnliche Unterschiede finden sich bei anderen durch Gleitfähigkeit ausgezeichneten Kristallen (Kalkspat, Phosgenit, Antimonglanz).

Um kleinere Mineralkörner auf Ritzbarkeit zu untersuchen, drückt man sie in Blei ein, mit feinerem Pulver imprägniert man Leder oder dgl.

Um die Abhängigkeit der Ritzbarkeit von der physikalischen Symmetrie der geritzten Fläche quantitativ zu ermitteln hat namentlich Exner mit einem nach Seebeck konstruierten Apparate Versuche angestellt. Es wurde dabei eine möglichst gleichmäßig abgeschliffene Kristallplatte horizontal unter einer belasteten Spitze in verschiedenen Richtungen weggezogen und diejenige Belastung der Spitze aufgesucht, bei welcher eben noch ein Ritz entstand. Die Methode erlaubt keinen Vergleich der Ritzbarkeit verschiedener Kristalle oder auch nur verschiedener Flächen desselben Kristalls, da bei der Art der Messung die Oberflächenbeschaffenheit der Fläche von zu großem und nicht meßbarem Einfluß ist. Dagegen veranschaulicht sie sehr gut die physikalische Symmetrie der Fläche für Ritzbarkeit, wenn die gefundenen Belastungen auf den zugehörigen Richtungen als Strecken abgetragen und deren Endpunkte zu einer sogenannten Härtekurve verbunden werden (z. B. Fig. 11, Steinsalz, Härtekurve auf (111), die Kanten zum Würfel sind eingezeichnet).

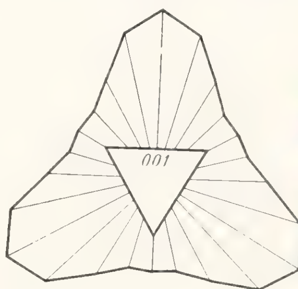


Fig. 11.

2. Abrasionsmethode. Die Methode von Exner schließt den zu messenden Wert nicht zwischen zwei Grenzen ein, sondern ermittelt nur eine derselben. Diese Schwierigkeit vermeiden die Abrasionsmethoden, bei welchen die von der Kristallfläche durch Schaben, Bohren oder Schleifen entfernte Substanz nach Gewicht oder Volumen bestimmt wird. Pfaff, der diese Methode unter Benutzung eines Drehmeißels in seinem Mesosklerometer verwertete, erhielt so Mittelwerte für alle Richtungen einer Kristallfläche, welche zugleich mit den an anderen gewonnenen vergleichbar waren. Mit verschiedenen unwesentlichen Modifizierungen ist diese Methode auch von Jannetaz und Goldberg, Egon Müller u. a. benutzt. Pöschl, der das Wesen der Härte in dem Bestreben der Kristalle sieht die Oberflächenspannung beizubehalten, sucht die Kraft zu bestimmen, welche nötig

ist, um ein Teilchen der Oberfläche von den Nachbarteilchen zu trennen und betrachtet als Maß derselben die Tiefe und Breite möglichst feiner Ritze, welche durch eine Diamantspitze hervorgerufen werden, die mit einer möglichst geringen Belastung versehen ist.[1]) Rosiwal ermittelte nach den Vorschlägen von Toula den Substanzverlust bei Verreibung einer Fläche mit einem gegebenen Quantum Schmirgel bestimmter Art, bis keine Abnutzung mehr stattfand, Behrens wandte eine ähnliches Verfahren auf Gesteine an. Holmquist veränderte es in der Weise, daß er das Verhältnis der Abnutzung ermittelte, wenn zwei kristallographisch verschiedene Platten desselben Kristalls oder zwei Platten verschiedener Kristalle mit einer gegebenen Menge Schmirgel bestimmter Art aufeinander geschliffen wurden bis keine Abreibung mehr stattfand.

Gegen alle diese Abrasionsmethoden lassen sich ebenfalls Einwände erheben, denn ihre Resultate hängen z. B. auch ab von Material und Form des Meißels, der Art des Schleifmittels, der Geschwindigkeit der Bewegung und ihrer Richtung, Beschaffenheit der Oberfläche, Druck und anderen nur zum Teil oder gar nicht berücksichtigten Faktoren. Wie kompliziert der Vorgang des Ritzens und also auch der Abrasion ist, zeigen namentlich die sogenannten Druck-, Schlag- und Ritzfiguren (vgl. unten), welche dabei in mikroskopischem Maßstab auftreten. H. Hertz hat daher eine ganz andere Definition der Härte aufgestellt, welche zwar gestattet, einen viel einfacheren Vorgang zu beobachten, die aber den üblichen Begriff „Härte" zweifellos nicht trifft, weshalb hier nur kurz darauf eingegangen werden soll.

3. Methode von Hertz und Auerbach. Hertz versteht unter Härte die Druckfestigkeit eines Körpers bei Berührung einer ebenen Fläche desselben mit einer kugelförmigen. Bei hinreichendem Druck ist die Berührungsfläche ein Kreis; sein Radius wächst mit der dritten Wurzel aus dem Druck bis die Elastizitätsgrenze erreicht ist, was sich bei spröden Körpern durch das Entstehen eines feinen Sprunges längs der Grenze der Berührungsfläche, bei plastischen durch einen bleibenden Eindruck (Mulde) verrät. Der zugehörige Grenzdruck in Kilogramm pro mm² ist die „Härte" (Eindringungsfestigkeit). Dieser Grenzdruck P_1 ist aber noch abhängig von dem Krümmungsradius der kugeligen Fläche, indessen ist nach Auerbachs Beobachtungen der Wert $P_1 \cdot \varrho^{1/3}$ konstant und wird von ihm als „absolute Härte" bezeichnet. Die so von Auerbach gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit den von den oben genannten Autoren gefundenen verglichen, indem bei allen der Wert für Korund gleich 1000 gesetzt ist (mit Ausnahme von Kolonne IV, in welcher der Wert für Quarz gleich dem in Kolonne II gesetzt ist).

I Mohs	II Pfaff	III Rosiwal	IV Pöschl	V Auerb.
1. Talk	1 1/8	0,03	2,3	4,4
2. Gips	13,5	1,25	9,5	12,5
3. Kalkspat	24	4,5	22,5	80
4. Flußspat	38	5	75,2	100
5. Apatit	72	6,5	55	201
6. Feldspat	200	37	108	220
7. Quarz	300	120	300	268
8. Topas	460	175	450	457
9. Korund	1000	1000	—	1000
10. Diamant	—	140000	—	ca. 2200

Die Tabelle zeigt, wie wenig vergleichbar die bisher gemessenen Härtegrade sind.

4. Bedeutung. Schröder van der Kolk betrachtet den Härtegrad als wesentlich bedingt durch den Grad der Verdichtung der Substanz, das ist bei den Elementen das reciproke Atomvolumen = Dichte durch Atomgewicht (bei Verbindungen ist das mittlere Atomgewicht zu nehmen). Die Härte soll aber gleichzeitig abhängig sein von der Spaltbarkeit und zwar desto mehr, je einseitiger und vollkommener diese ist, so daß Spaltbarkeit gleichzeitig nach drei oder mehr Richtungen nur noch von geringem Einfluß sein soll. Benedicks vergleicht die Härte dem Gasdruck und nimmt ebenfalls an, daß sie bei Elementen der Anzahl der Atome in der Raumeinheit proportional ist, während nach Rydberg die Härte eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Nach den Erfahrungen an Legierungen scheint die Härte einer Kristallart durch kleine isomorphe Beimischungen erhöht zu werden und es würde dies, wie Benedicks hervorhebt, dem entsprechen, daß bei der Auflösung die Zahl der Atome in der Volumeneinheit im allgemeinen zunimmt, ebenso wie der osmotische Druck. Indessen scheinen in dieser Hinsicht bisher nur Aggregate, nicht einzelne Kristalle untersucht zu sein, so daß zweifelhaft bleibt wie weit deren Struktur die Härte bedingt.

Die geologische Bedeutung der Härte ist nicht sehr erheblich. Für die Deformation der Gesteine kommt Spaltbarkeit und Gleitvermögen zweifellos mehr in Betracht als die Härte. Die Zersetzbarkeit ihrer Gemengteile scheint von der Härte ziemlich unabhängig zu sein, indessen machen sich bei der Erosion an harten Gemengteilen reiche Ge-

[1]) Den Zusammenhang der Teilchen in größeren Komplexen bezeichnet er als Tenazität.

steine oft bemerklich als Kuppen, Rücken, Grate usw., auch gehören die härtesten Minerale mit zu denen, die sich in den Rückständen der Erosionsprodukte anreichern.

Für die Technik ist die Härte ihrer Materialien (sie sind, soweit kristallin, fast stets Aggregate) von großer Bedeutung; sie bedient sich zu ihrer Bestimmung aller oben genannten Methoden mit gewissen Modifikationen.

Literatur *bei* ***Auerbach*** *in Winkelmanns Handbuch der Physik I, 861 und 868, 1908. —* ***V. Pöschl,*** *Die Härte der festen Körper. Dresden 1909.*

3d) Druck- und Schlagfiguren. So hat man den Komplex von Sprüngen und umgelagerten Flächenteilen bezeichnet, welche da entstehen, wo eine Nadel durch Schlag in eine Kristallfläche eingetrieben oder ein zugerundeter Stift in sie eingedrückt ist. Sie können namentlich in dem Falle, wo die Fläche auf welcher sie hervorgerufen werden, höhere Symmetrie oder Pseudosymmetrie hat für die kristallographische Orientierung in ihr dienen. Sie hängen offenbar in komplizierter und keineswegs überall aufgeklärter Weise ab von den elastischen Eigenschaften, der Spaltbarkeit, einfachen Schiebungen und Translationen.

So entstehen beim Gips durch Einschlagen einer Nadel auf (010) Sprünge parallel den Spaltflächen (100) und (111), letztere erscheinen aber in der Nähe der Schlagstelle in eine Richtung nahezu senkrecht zur ersteren abgelenkt (vermutlich wegen der leichten Translationsfähigkeit parallel der ersten Sprungrichtung). Beim Glimmer entstehen auf der Spaltfläche beim Eindrücken eines halbkugelig abgerundeten Glasstäbchens infolge Translation krummflächige (unelastische) Durchbiegungen, welche im reflektierten Lichte eine für die monokline Symmetrie der Kristalle charakteristische Lichtfigur geben; wird durch Schlag auf eine spitze Nadel eine elastische Durchbiegung und Durchbohrung der Spaltplatte bewirkt, so reißt das entstehende Gewölbe nach drei Richtungen auf senkrecht zu jenen Richtungen nach welchen die Translation nach (001) schwieriger erfolgt, so daß die entstehenden Sprünge nach der Kante zu (010) und zwei dazu unter ca. 60° geneigten Richtungen, verlaufen; werden die durchgebogenen Teile um die den Translationsrichtungen zugehörigen Richtungen f geknickt, so entsteht die sogenannte Druckfigur, von welcher ein Strahl parallel der Kante zu (100), zwei andere ungefähr unter 60° dazu geneigt verlaufen. Einfachere Schlagfiguren entstehen auf der vollkommensten Spaltfläche von Anhydrit, Antimonglanz, Topas, Apophyllit u. a.; sehr schöne, durch bloße Translation, auf der basischen Spaltfläche von Phosgenit. Die Schlagfiguren, namentlich auf der Spaltfläche des Kalkspat und die ähnlichen bei $NaNO_3$ und $KClO_3$ sind die Folge von Spaltung und einfacher Schiebung. Am Steinsalz erhält man auf den Spaltflächen Schlagfiguren, deren Strahlen parallel den Diagonalen verlaufen und wie am Glimmer durch das Aufreißen der infolge Translation durch die eingeschlagene Spitze nach oben herausgetriebenen und gewölbten Spaltblättchen entstehen. Komplizierter sind die Druck- und Schlagfiguren auf den Spaltflächen von Bleiglanz, wo je nach den Dimensionen des Spaltstückes und der Wucht des Schlages ganz verschiedene Figuren erhalten werden können (Weißsche, Bauersche und Tariccosche Figuren).

Der beim Ritzen entstehende Komplex von (meist mikroskopischen) Spaltrissen, Translations- und Zwillingsstreifen und Verbiegungen (sogenannte Ritzfiguren) kann meist als eine Reihe von Druck- und Schlagfiguren aufgefaßt werden und ist, wie jene, zuweilen für das elastische und plastische Verhalten der Kristalle und ihre Spaltbarkeit charakteristisch.

Literatur *bei* ***O. Mügge,*** *Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1898 I, 70 bis 159. — Ferner* ***E. Reusch,*** *Annalen der Physik* **136**, *130 und 632, 1869. —* ***P. Fischer,*** *Neues Jahrbuch für Mineralogie usw., B. B.* **32**, *45, 1911. —* ***Taricco,*** *Atti R. Accad. dei Lincei* **19**, *278 und 508, 1910. —* ***O. Mügge,*** *Gött. Nachr. 1913.*

O. Mügge.

Kristallphysik.

Optische Eigenschaften.[1])

[1]) Die Erscheinungen der zirkularen und elliptischen Polarisation sind in dem Artikel „Drehung der Polarisationsebene“ behandelt.

polarisierten Licht. 1. Analytische Betrachtung der Lichtbewegung. 2. Interferenzerscheinungen im senkrecht auffallenden Licht: a) Herleitung der Intensitätsgleichung. b) Die Interferenzerscheinungen im homogenen Licht. c) Die Interferenzerscheinungen im weißen Licht. d) Keilförmige Platten. e) Kombination von Kristallplatten. f) Der Babinetsche Kompensator. 3. Interferenzerscheinungen im konvergenten polarisierten Licht: a) Optisch-einachsige Kristallplatten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. b) Das Interferenzbild optisch zweiachsiger Kristalle, die senkrecht zu einer Mittellinie geschnitten sind. c) Dispersion der Achsenbilder zweiachsiger Kristalle. d) Kombination einer senkrecht zur Achsenebene geschnittenen Kristallplatte mit einer $\lambda/_4$-Platte. Charakter der Doppelbrechung. C. Absorbierende Kristalle. 1. Pleochroismus. 2. Reflexion an der Oberfläche absorbierender Kristalle. Oberflächenfarbe, Glanz, Schiller. D. Optische Kristallanalyse. E. Lumineszenz bei Kristallen.

Das Charakteristikum für die den Kristallen eigentümlichen optischen Eigenschaften ist die Anisotropie, deren Einfluß auf die Ausbreitungsweise der Lichtschwingungen in der Fundamentalerscheinung der Doppelbrechung zum Ausdruck kommt. Während in homogenen, nicht kristallisierten durchsichtigen Körpern die Gesetze der optischen Vorgänge von der Richtung der Lichtfortpflanzung völlig unabhängig sind (isotrope Körper), tritt in Kristallen im allgemeinen eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Richtung ein (anisotrope oder heterotrope Körper).

Diese Abhängigkeit läßt sich im allgemeinsten Falle geometrisch darstellen durch einen zentrisch symmetrischen Körper mit drei rechtwinkeligen ungleichen Achsen. Die Orientierung seines Achsensystems im Kristall und die relative Wertigkeit seiner Achsen werden für jeden Einzelfall bestimmt durch die Gesetze der Kristallstruktur. Der kristallographische Bau stellt nicht nur eine bestimmte äußere Form dar, sondern er gibt gleichzeitig die räumliche Verteilung der physikalischen Eigenschaften der Kristallsubstanz. Kristallographisch gleichwertige Richtungen sind es auch in physikalischer, speziell optischer Hinsicht. Die Symmetrieverhältnisse der Kristallform gewinnen in dieser Hinsicht besondere Bedeutung, insofern sie gleichzeitig die Symmetrie der optischen Eigenschaften enthalten. Die Orientierung des genannten Achsensystems ist danach gegeben durch die Richtung der geometrischen Symmetrieachsen des Kristalles, deren Wertigkeit gleichzeitig bestimmend ist für die Längenverhältnisse jener Achsen.

Man kann danach sämtliche Kristalle in optischer Beziehung zunächst in ebensoviel Systeme abteilen, als es in kristallographischer Beziehung geschieht. Die Beobachtung zeigt aber, daß unter diesen wieder Systeme mit ähnlichen optischen Eigenschaften auftreten, so daß eine Zusammenfassung derselben in 3 Hauptgruppen möglich wird. Zur gleichen Gruppierung führt die Zusammenfassung der Systeme nach kristallographischen Gesichtspunkten, nämlich nach der Anzahl ihrer Hauptsymmetrieachsen.

Die erste Gruppe umfaßt die Kristalle des regulären Systems. Dieselben besitzen den höchsten Grad der Symmetrie und sämtliche Richtungen sind in optischer Hinsicht gleichwertig; die Kristalle sind optisch isotrop und haben also die Gesetze der Lichtfortpflanzung mit den nicht kristallisierten Körpern gemein (vgl. auch den Artikel „Kristallstruktur").

Die zweite Gruppe enthält die Kristalle des hexagonalen und des quadratischen Systems. Ihnen gemeinsam ist das Vorhandensein einer kristallographischen Hauptsymmetrieachse und damit einer Richtung, um welche das optische Verhalten der Kristalle symmetrisch ist. Die Beobachtung zeigt ferner, daß in dieser Richtung selbst die Kristalle sich optisch von isotropen Körpern nicht unterscheiden (wenn von optischer Drehung abgesehen wird), nicht doppelbrechend sind. Diese Richtung wird daher auch als Achse optischer Isotropie, kurz „optische Achse" bezeichnet.

Die dritte Gruppe schließlich bilden alle übrigen Kristalle, nämlich diejenigen des rhombischen, des monoklinen und des triklinen Systems. Sie besitzen keine Hauptsymmetrieachse und damit keine Richtung, um welche das optische Verhalten völlig symmetrisch ist. Die Erfahrung lehrt aber, daß diese Kristalle zwei mit den kristallographischen Achsen nicht zusammenfallende, unter einem mehr oder weniger spitzen Winkel gegeneinander verlaufende ausgezeichnete Richtungen besitzen, in denen natürliches Licht die Kristalle ohne Doppelbrechung durchsetzt, die also die Bedeutung zweier optischer Achsen haben. Die Kristalle dieser Gruppe werden daher als optisch zweiachsige Kristalle bezeichnet.

Wir gehen im folgenden jetzt näher auf die optischen Eigenschaften dieser Kristallgruppen ein und betrachten zunächst den Einfluß der Kristallstruktur auf die Geschwindigkeit der Lichtfortpflanzung.

A. Gesetze der Lichtfortpflanzung in durchsichtigen Kristallen.

1. Allgemeine Grundlagen. In einem homogenen Medium pflanzt sich die Lichtwirkung eines leuchtenden Punktes allseitig geradlinig mit bestimmter endlicher Geschwindigkeit fort. Diese hat im leeren Raum nach allen Richtungen und unabhängig

von der Lichtsorte den unveränderlichen Wert $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec. In jedem anderen Medium besitzt sie den Wert $v = \frac{c}{n}$, wo n, der Brechungsindex, eine durch die Natur des Mediums bestimmte Größe darstellt, die in isotropen Medien nur noch von der Lichtsorte, in anisotropen Medien außerdem von der Richtung der Lichtfortpflanzung abhängt.

1a) Wellen- und Normalenfläche. Das Kontinuum aller Punkte, in welchen die von einem leuchtenden Punkt ausgehende Lichtwirkung nach einer bestimmten Zeit eintrifft, heißt die Wellenfläche des betreffenden Mediums. Die Form der Fläche ist von der gewählten Zeit unabhängig, und ihre absoluten Dimensionen sind dieser Zeit direkt proportional. Es genügt daher, die Fläche für irgendeine beliebige Zeit zu kennen. Wie wir sehen werden, ist es von Vorteil, als Bezugszeit entweder 1 Sekunde oder den c-ten Teil derselben zu wählen. Betrachten wir ein sehr kleines Element s einer beliebigen Wellenfläche (Fig. 1), so stellt der zugehörige Radiusvektor r die Richtung der Lichtfortpflanzung nach diesem Element, d. h. den Lichtstrahl, dar. Die Wellenfläche gibt also die Verteilung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtstrahlen in dem betreffenden Medium, so daß sie auch als Strahlenfläche bezeichnet werden kann. Wird als Bezugszeit 1 Sekunde gewählt, so geben ihre Dimensionen direkt die Strahlgeschwindigkeiten in den einzelnen Richtungen an.

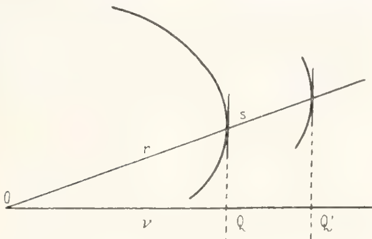


Fig. 1.

Wir erkennen nun aber, daß der Lichtstrahl im allgemeinen gegen sein zugehöriges Wellenelement, das wir gleichzeitig als Element der Tangentialebene im betrachteten Punkt ansehen können, geneigt sein kann (in unserem speziellen Fall um den Winkel zwischen r und ν, wo ν die Normale auf der Tangentialebene ist). Wächst nun die Zeit um den kleinen Betrag dt, so verschiebt sich das betreffende Element parallel mit sich selbst in der Richtung des zugehörigen Strahls um rdt; die Tangentialebene aber, der es angehört, verschiebt sich längs ihrer Normale ν um die kleinere Strecke $QQ' = rdt \times \cos(r, \nu)$, welche die Projektion des Strahlstückes rdt auf die Normalenrichtung ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Tangentialebene der Wellenfläche, die als Normalengeschwindigkeit bezeichnet wird, ist also in unserem Falle geringer als die entsprechende Strahlengeschwindigkeit.

Ist nun der leuchtende Punkt sehr weit entfernt, also r sehr groß, so sind auch größere Stücke der Wellenfläche als eben anzusehen; man spricht dann von ebenen Wellen. Solche unterliegen der Beobachtung in allen Fällen, in denen man mit parallelem oder nahe parallelem Licht operiert. Dann ist auch der Beobachtung direkt zugänglich nur die Geschwindigkeit der Wellenfortpflanzung in der Richtung ihrer Normalen, also die Normalengeschwindigkeit ν. Die Kenntnis der Wellenfläche genügt in diesem Fall nicht mehr zur Beschreibung der beobachtbaren Vorgänge. An ihre Stelle muß dann die „Normalenfläche" treten, die man dadurch erhält, daß man auf jeder durch den Mittelpunkt der Wellenfläche gelegten Richtung die ihr entsprechenden Werte der Normalengeschwindigkeit aufträgt, die durch Projektion der jeweiligen Strahllängen auf die durch das Zentrum der Fläche gehenden Wellennormalen gefunden werden.

In allen Fällen, in denen der Lichtstrahl auf dem zugehörigen Wellenelement senkrecht steht, fallen Strahl und Normale und entsprechend Strahlenfläche und Normalenfläche zusammen. Es trifft dies namentlich für Kugelwellen zu. Andererseits ist der Unterschied zwischen beiden Flächen um so geringer, je weniger Strahl und Wellennormale sich voneinander entfernen.

1b) Das Huygenssche Prinzip. Die Ausbreitungsweise der Lichtwirkung, die zur Ausbildung der Wellenfläche führt, ist nach Huygens, dem Begründer der Undulationstheorie des Lichts, folgendermaßen aufzufassen: Während sich eine Welle durch irgendein Medium fortpflanzt, durchlaufen die Aethervibrationen nacheinander alle in der Fortpflanzungsrichtung liegenden Punkte derart, daß die Erregung an jedem Punkte zeitlich um so später erfolgt, je größer sein Abstand vom Erregungszentrum ist. Die Fortpflanzung der Schwingung kann danach als eine Uebertragung der Erregung von Punkt zu Punkt angesehen werden. Jeder von einer Lichtwelle getroffene Punkt kann dann selbst als Ausgangspunkt von elementaren Lichtwellen aufgefaßt werden, die sich allseitig ausbreiten und die um so später ihre Bewegung beginnen, je weiter ihr Ausgangspunkt vom ursprünglichen Zentrum entfernt

ist. Die aus dem Zusammenwirken dieser unendlich vielen Wellensysteme resultierende Hauptwelle wird für jeden Zeitpunkt durch die alle einzelnen Teilwellen gemeinsam umhüllende Fläche dargestellt. Wie sich zeigen läßt, treffen nämlich an ihr alle Bewegungen mit gleichen Schwingungszuständen ein, während sich in allen anderen Punkten des Raumes die Teilwellen durch Interferenz vernichten. Man gelangt auf diesem Wege genau zu demselben Hauptwellensystem, welches durch die Beobachtung in jedem Falle tatsächlich festgestellt wird.

1c) Die Fresnelsche Elastizitätsfläche. Fresnel ist es gelungen, durch relativ einfache Annahmen eine allgemeine theoretische Darstellung der Wellenfortpflanzung in einem beliebigen Medium zu geben. Wenn seine mechanischen Vorstellungen auch der neueren elektromagnetischen Auffassung der Wellenbewegung weichen mußten, so haben doch seine Ergebnisse ihre Bedeutung unverändert bewahrt.

Fresnel betrachtet den Aether als ein elastisches Medium, in dem jede in einem beliebigen Punkte auftretende Verschiebung Elastizitätskräfte auslöst, welche das ursprüngliche Gleichgewicht wiederherzustellen streben. Wird dann die Lichtfortpflanzung als elastischer Vorgang aufgefaßt, so sind ihre Gesetze direkt aus den elastischen Eigenschaften des Aethers im betreffenden Körper abzuleiten. Während in jedem isotropen Medium die Elastizität des Aethers nach allen Richtungen als konstant betrachtet werden muß, ist sie in den anisotropen Kristallen mit der Richtung veränderlich anzunehmen. Es existieren in diesen aber drei zueinander senkrechte Richtungen, in denen die Elastizität ihren größten, ihren kleinsten und einen zwischen beiden liegenden charakteristischen Wert besitzt, und welche außerdem die Eigenschaft haben, daß jede Verschiebung in ihrer Richtung nur Elastizitätskräfte in der gleichen Richtung hervorruft. Diese Richtungen, die für jeden Punkt im Kristall die gleichen sind, werden als Elastizitätsachsen bezeichnet. Ist die Elastizität in diesen drei Richtungen bekannt, so kann dieselbe daraus für jede andere Richtung abgeleitet werden.

Es seien die drei Elastizitätsachsen des betrachteten Mediums zu Koordinatenachsen x, y, z genommen. Die Elastizität nach diesen Achsenrichtungen sei mit a^2, b^2, c^2 bezeichnet, wobei wir diese Größe so definieren, daß ihre Multiplikation mit der in der Achsenrichtung erfolgenden Verschiebung jeweils die Größe der in dieser Richtung hervorgerufenen Elastizitätskraft ergibt.

Tritt nun in unserem Medium eine Aetherverschiebung σ parallel einer Geraden mit den Neigungswinkeln α, β, γ gegen die Koordinatenachsen ein, so kann diese in die drei Komponenten

$$\sigma . \cos \alpha, \quad \sigma . \cos \beta, \quad \sigma . \cos \gamma$$

nach den Achsenrichtungen zerlegt werden. Diese rufen in der gleichen Richtung die Elastizitätskräfte

$$a^2 \sigma \cos \alpha, \quad b^2 \sigma \cos \beta, \quad c^2 \sigma \cos \gamma$$

hervor. Die Resultierende dieser drei Kräfte ist dann

$$R = \sigma \sqrt{a^4 \cos^2 \alpha + b^4 \cos^2 \beta + c^4 \cos^2 \gamma},$$

und der Kosinus ihrer Winkel gegen die Koordinatenachsen ist

$$\frac{a^2 \sigma \cos \alpha}{R}, \quad \frac{b^2 \sigma \cos \beta}{R}, \quad \frac{c^2 \sigma \cos \gamma}{R}.$$

Man sieht, daß im allgemeinen die resultierende Elastizitätskraft nicht gleiche Richtung hat mit den sie erzeugenden Verschiebungen (eine Koinzidenz trifft in Uebereinstimmung mit der gemachten Voraussetzung nur für die speziellen Fälle ein, daß die Verschiebung in der Achsenrichtung erfolgt, wo also z. B. $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 90^0$ wird). Man kann nun aber die Resultante in zwei andere Kräfte zerlegen, von denen die eine parallel, die andere normal zu den Verschiebungsrichtungen wirkt. Von diesen beiden Kräften lassen wir die letztere, da sie, wie im folgenden Abschnitt ersichtlich wird, für die Lichtfortpflanzung nicht in Betracht kommt, unberücksichtigt und berechnen nur die den Verschiebungen parallele Komponente. Dieselbe ergibt sich als Summe der Projektionen der in die Achsenrichtungen fallenden Kraftkomponenten auf die Richtung der Verschiebungen. Sie ist also

$$a^2 \sigma \cos^2 \alpha + b^2 \sigma \cos^2 \beta + c^2 \sigma \cos^2 \gamma.$$

Die Elastizität in der betrachteten Richtung, die mit v^2 bezeichnet werde, ist dann

$$a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \cos^2 \beta + c^2 \cos^2 \gamma = v^2.$$

Damit ist ganz allgemein die für die Lichtfortpflanzung maßgebende Verteilung der Elastizität in dem betrachteten anisotropen Medium festgestellt. Setzen wir noch

$$\cos \alpha = \frac{x}{r}, \quad \cos \beta = \frac{y}{r}, \quad \cos \gamma = \frac{z}{r}$$

$$\text{und } r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

so folgt in rechtwinkligen Koordinaten

$$(x^2 + y^2 + z^2)^2 - a^2 x^2 - b^2 y^2 - c^2 z^2 = 0.$$

Dies ist die Gleichung der Fresnelschen Elastizitätsfläche. Sie stellt ein Ovaloid dar mit den Halbachsen a, b, c, dessen Radienvektoren v für jede beliebige Richtung die Quadratwurzel der Elastizität angeben.

1d) Herleitung der Normalen- und Strahlenfläche. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elastischen Welle gilt allgemein die Beziehung

$$v = \sqrt{\frac{v^2}{d}},$$

wo v^2 die Elastizität des Aethers in der Richtung der Verschiebungen und d die

Dichte des Aethers bezeichnet. v ist also proportional bezw. gleich v, wenn wir d konstant bezw. gleich 1 setzen. Die Radienvektoren des abgeleiteten Ovaloids geben danach direkt ein Maß für die Wellengeschwindigkeit. Da nun aber die Fortpflanzung des Lichtes auf transversalen Aetherschwingungen beruht, so ist die Länge eines Radiusvektors nicht etwa maßgebend für die Geschwindigkeit einer in seiner Richtung sich fortpflanzenden Lichtwelle, sondern nur für die Geschwindigkeit derjenigen Lichtwellen, deren Aetherschwingungen in seine Richtung fallen, die sich also senkrecht zu ihr fortpflanzen (da für diesen Fall eine zur Verschiebungsrichtung normale Komponente der Elastizitätskraft einer longitudinalen Welle entsprechen würde, blieb diese Komponente in unserer vorhergehenden Entwickelung (vgl. 1c) unberücksichtigt). Damit ist allerdings die Zuordnung von Lichtwelle und Radiusvektor des Elastizitätsovaloids noch nicht eindeutig gegeben, da den Schwingungen einer natürlichen Lichtwelle gleichzeitig alle Radienvektoren zugeordnet werden könnten, die in der zur Richtung der Wellenfortpflanzung normalen Schnittebene des Ovaloids liegen. Die theoretische Betrachtung lehrt hierzu in Uebereinstimmung mit der Erfahrung nun folgendes:

In einer gegebenen Richtung können sich in einem anisotropen Medium nur diejenigen beiden transversalen Schwingungen ausbreiten, die in den zwei zueinander senkrechten Ebenen erfolgen, in welchen sich von allen senkrecht zum Strahl vorhandenen Elastizitäten die größte und die kleinste derselben vorfinden. Tritt also eine ebene Welle in beliebiger Richtung in einen anisotropen Kristall ein, so wird sie im allgemeinen in 2 Wellen zerlegt, deren Schwingungsrichtungen jeweils durch die größte und kleinste Achse der zur Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehenden Schnittkurve des Ovaloids gegeben sind und deren Geschwindigkeiten der halben Länge dieser Achsen gleich sind.

Um daher die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ebener Wellen in beliebiger Richtung in einem anisotropen Medium zu erhalten, legt man beliebige Ebenen durch den Mittelpunkt seiner Elastizitätsfläche, errichtet in demselben auf der betreffenden Ebene ein Lot und trägt hierauf den größten und kleinsten Halbmesser der durch den Schnitt mit der Elastizitätsfläche gebildeten Kurve ab. Der geometrische Ort aller so erhaltenen Punkte ist die Normalenfläche des betreffenden Körpers. Dieselbe ist eine zweischalige Fläche, da sie gleichzeitig die graphische Darstellung der Fortpflanzungsweise zweier verschiedener Wellenzüge ist. Es ist bemerkenswert, daß zu ihrer Herleitung die Kenntnis einer einzigen charakteristischen Fläche, des Elastizitätsovaloids des Mediums, genügt.

Ihre Gleichung ergibt sich auf folgende Weise:

Die Gleichung der Elastizitätsfläche war:

$$(x^2 + y^2 + z^2)^2 - a^2x^2 - b^2y^2 - c^2z^2 = 0 \qquad 1)$$

Betrachten wir nun eine Wellennormale, deren Neigung gegen die Hauptachsen der Elastizitätsfläche durch die Winkel α, β, γ gegeben ist, so ist die Gleichung der zu ihr senkrechten Diametralebene, die wir durch den Mittelpunkt der Elastizitätsfläche legen,

$$x \cos\alpha + y \cos\beta + z \cos\gamma = 0 \qquad 2)$$

Auf der Richtung der Wellennormalen sind nun die Längen der beiden Halbachsen der entstandenen Schnittkurve abzutragen. Diese Längen sind Maximal- und Minimalwert der in der Schnittebene möglichen Radienvektoren

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$$

Wie sich durch Differentiation ergibt, trifft dies zu, wenn die Bedingungsgleichungen erfüllt sind

$$\begin{aligned} x - \lambda a^2 x - \lambda' \cos\alpha &= 0 \\ y - \lambda b^2 y - \lambda' \cos\beta &= 0 \\ z - \lambda c^2 y - \lambda' \cos\gamma &= 0 \end{aligned} \qquad 3)$$

wo λ und λ' bestimmte Faktoren sind. Werden diese Gleichungen mit x, y, z multipliziert und addiert, so wird mit Berücksichtigung von 2)

$$r^2 - \lambda(a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2) = 0$$

und mit Berücksichtigung von 1)

$$\lambda = \frac{1}{r^2}.$$

Die Gleichungen 3) lassen sich dann in der Form schreiben:

$$x\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right) = \lambda' \cos\alpha$$

$$y\left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right) = \lambda' \cos\beta$$

$$z\left(1 - \frac{c^2}{r^2}\right) = \lambda' \cos\gamma.$$

Werden diese Gleichungen der Reihe nach mit

$$\frac{\cos\alpha}{r^2 - a^2}, \quad \frac{\cos\beta}{r^2 - b^2}, \quad \frac{\cos\gamma}{r^2 - c^2}$$

multipliziert und dann addiert, so folgt, da die Glieder der linken Seite verschwinden,

$$\frac{\cos^2\alpha}{r^2 - a^2} + \frac{\cos^2\beta}{r^2 - b^2} + \frac{\cos^2\gamma}{r^2 - c^2} = 0.$$

Dies ist die allgemeine Beziehung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v einer ebenen Welle, deren Normale mit den Elastizitätsachsen des betreffenden Körpers die Winkel α, β, γ einschließt; sie stellt also die gesuchte Gleichung der Normalenfläche dar. In rechtwinkeligen Koordinaten wird dieselbe:

$$(x^2 + y^2 + z^2)^3 - \{x^2(b^2 + c^2) + y^2(c^2 + a^2) + z^2(a^2 + b^2)\}(x^2 + y^2 + z^2) + b^2c^2x^2 + c^2a^2y^2 + a^2b^2z^2 = 0.$$

Es ist dies eine Gleichung 6. Grades.

Falls man von der Krümmung der Wellen nicht absehen darf, ist an Stelle der Normalenfläche die Wellenfläche in Betracht zu ziehen. Diese ist, wie im vorstehenden unter 1 a gezeigt worden ist, aufzufassen als die gemeinsame Umhüllende aller ebenen Wellen, die zur Zeit Null durch ihren Mittelpunkt hindurchgegangen sind, während umgekehrt die Normalenfläche als der geometrische Ort aller Fußpunkte der vom Zentrum der Strahlenfläche auf alle ihre Tangentialebenen gefällten Senkrechten definiert ist. Man kann danach die Gleichung der Wellenfläche entweder aus der Gleichung der Elastizitätsfläche berechnen, indem man die gekrümmten Wellen sich entstanden denkt aus einer Aufeinanderfolge unendlich vieler ebenen Wellen (vgl. A. Becker, Kristalloptik. Stuttgart 1903), oder man kann ihre Gleichung direkt aus derjenigen der Normalenfläche ableiten (vgl. Pockels Lehrbuch der Kristalloptik S. 45). Die Rechnung ergibt für die Gleichung der Wellenfläche in Polarkoordinaten

$$\frac{a^2 \cos^2 \alpha}{\varrho^2 - a^2} + \frac{b^2 \cos^2 \beta}{\varrho^2 - b^2} + \frac{c^2 \cos^2 \gamma}{\varrho^2 - c^2} = 0.$$

oder in rechtwinkeligen Koordinaten

$$(x^2 + y^2 + z^2)(a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2) - a^2(b^2 + c^2)x^2 - b^2(c^2 + a^2)y^2 - c^2(a^2 + b^2)z^2 + a^2b^2c^2 = 0.$$

Darin bedeuten a, b, c, wie stets, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten nach den 3 Achsenrichtungen (dieselben sind für Welle und Strahl identisch) und ϱ die Strahlengeschwindigkeit in der durch die Winkel α, β, γ gegen die Achsen gegebenen Richtung.

1e) **Konstruktion der Wellenfläche, Fresnelsches Ellipsoid.** Wie wir gesehen haben, bildet das Fresnelsche Elastizitätsovaloid (vgl. 1 c) die Grundlage für die Konstruktion der Normalenfläche. Wie Fresnel gezeigt hat, läßt sich nun auch die Wellenfläche in ganz analoger Weise konstruieren, wenn an Stelle des Ovaloids eine Fläche zugrunde gelegt wird, die zu diesem in derselben Beziehung steht wie die Wellenfläche zur Normalenfläche.

Man erkennt leicht, daß die Gleichung der Wellenfläche aus derjenigen der Normalenfläche hervorgeht, wenn in letzterer die a, b, c durch ihre reziproken Werte und $\frac{1}{r}$ durch ϱ — die Strahlengeschwindigkeit — ersetzt wird, und wenn gleichzeitig die Neigungswinkel an Stelle der Normalen dem Strahl zugeteilt werden. Führen wir dieselbe Operation an der Gleichung des Elastizitätsovaloids aus, so ergibt sich in Polarkoordinaten

$$\frac{\cos^2 \alpha}{a^2} + \frac{\cos^2 \beta}{b^2} + \frac{\cos^2 \gamma}{c^2} = \frac{1}{\varrho^2}$$

und in rechtwinkeligen Koordinaten

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1.$$

Dies ist die Gleichung eines dreiachsigen Ellipsoids, das als Fresnelsches Ellipsoid bezeichnet wird, und dessen Bedeutung darauf beruht, daß es die Grundlage bildet für die Ableitung der Strahlenfläche. Für diese Ableitung gilt folgender Satz:

Legt man durch das Fresnelsche Ellipsoid eine Diametralebene, so ergeben die Halbachsen der erzeugten Schnittkurve (Ellipse bezw. Kreis) durch ihre Länge die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden senkrecht zu jener Ebene verlaufenden Strahlen an.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der speziellen Eigenschaften der einzelnen Kristallgruppen.

2. **Reguläre Kristalle.** Wird im Innern eines regulären Kristalls eine Lichtwelle erregt, so pflanzt sich dieselbe nach allen Richtungen mit derselben Geschwindigkeit fort, da alle Richtungen sowohl in geometrischer als in optischer Hinsicht gleichwertig sind. Von jedem Erregungszentrum gehen sonach Kugelwellen aus, für die Strahl- und Wellennormale identisch sind.

Setzen wir a = b = c, so gehen sämtliche im vorhergehenden entwickelten Gleichungen in diejenige einer Kugel

$$x^2 + y^2 + z^2 = a^2$$

über, wo a die nach allen Richtungen konstante Lichtgeschwindigkeit darstellt. Wählen wir als Zeiteinheit den c-ten Teil einer Sekunde (vgl. 1a), so ist $a = \frac{1}{n}$, und wir erhalten als charakteristische Gleichung für die Lichtfortpflanzung in regulären Kristallen

$$x^2 + y^2 + z^2 = \frac{1}{n^2},$$

wo n der Brechungsindex des betreffenden Kristalls ist, der nur noch abhängt von der Lichtsorte. Es genügt also zur eindeutigen Festlegung der Lichtfortpflanzung für jede homogene Welle eine einzige Konstante des betreffenden Körpers.

3. **Optisch-einachsige Kristalle.** Die typischen Eigenschaften der Kristalle dieser Gruppe sind zuerst am Kalkspat beobachtet und näher studiert worden.

3a) Fundamentalerscheinungen am Kalkspat. Der Kalkspat kristallisiert hexagonal rhomboëdrisch und spaltet leicht in drei Richtungen nach einem Rhomboëder, d. i. in Stücke, die von 6 Rhombenflächen begrenzt sind. Während zwei sich gegenüberliegende Ecken von 3 stumpfen Winkeln eingeschlossen sind, werden die übrigen 6 Ecken von einem stumpfen und zwei spitzen Winkeln gebildet. Die Verbindungslinie ab der zwei stumpfen Ecken ist die kristallographische Hauptachse, während die Nebenachsen durch die Mitte der auf- und absteigenden Seitenkanten gehen.

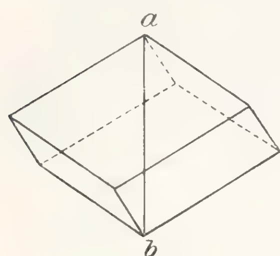


Fig. 2.

Im Jahre 1669 hat Erasmus Bartholinus an einem solchen Kristall beobachtet, daß Gegenstände durch ihn doppelt gesehen werden; er nannte ihn deshalb Doppelspat. Die Erscheinung wurde später namentlich von Huygens, Malus und Young eingehend untersucht und erklärt. Dieselben fanden, daß ein in den Kristall eintretendes Bündel paralleler Strahlen natürlichen Lichts im allgemeinen in zwei Strahlenbündel von merklich gleicher Intensität zerlegt wird, die sich im Kristall in verschiedener Richtung fortpflanzen, die also verschieden gebrochen werden. Von diesen folgt das eine dem gewöhnlichen Brechungsgesetz, besitzt also nach allen Richtungen im Kristall dieselbe Fortpflanzungsgeschwindigkeit, während die Größe der Brechung des anderen von der Fortpflanzungsrichtung im Kristall abhängt. Man nennt daher den ersten Strahl den gewöhnlich gebrochenen oder ordinären, den anderen den außerordentlichen oder extraordinären Strahl.

Die Existenz eines ordinären Strahls wurde mehrfach durch entscheidende Versuche sichergestellt. Brewster legte zwei Kalkspatstücke, von denen das eine parallel, das andere senkrecht zur Hauptachse geschnitten war, so aufeinander, daß beide ein einziges Prisma, beide mit genau gleich großen brechenden Winkeln, bildeten. Er fand, daß der in der einen Hälfte auftretende ordinäre Strahl in derselben Richtung auch die zweite Hälfte durchlief, daß seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit also dieselbe blieb. Später maßen Swan, Glazebrook und Hastings den Brechungsexponenten des ordinären Strahls mit Prismen, die in ganz verschiedenen Richtungen geschnitten waren, und fanden dasselbe Resultat.

Die beiden gebrochenen Strahlen sind aber nicht mehr natürliches, sondern geradlinig polarisiertes Licht. Während wir beim natürlichen Licht Aetherschwingungen in allen Richtungen senkrecht zum Strahl zulassen, erfolgen die Transversalschwingungen der beiden gebrochenen Strahlen nur noch in ganz bestimmten Ebenen. Es zeigt sich, daß diese beiden Ebenen selbst aufeinander senkrecht stehen, und zwar erfolgen die Schwingungen des ordinären Strahls jeweils senkrecht, diejenigen des extraordinären Strahls jeweils parallel zu der durch Strahl und Hauptachse gelegten Ebene, die als „Hauptschnitt“ bezeichnet wird.

Die Brechung des extraordinären Strahls weicht bei gleichem Einfallswinkel von derjenigen des ordinären am meisten ab in dem Fall, wo die Richtung seiner Fortpflanzung zur Hauptachse des Kristalls senkrecht steht. Je mehr sich seine Fortpflanzungsrichtung der Richtung der Hauptachse nähert, desto geringer werden die Unterschiede der Brechbarkeit beider Strahlen; sie verschwinden schließlich vollständig für den Fall, daß die Strahlfortpflanzung in der Richtung der Hauptachse erfolgt. Diese ist also die „optische Achse“ des Kristalls, längs welcher die Doppelbrechung verschwindet.

Diese Eigenschaften des Kalkspats besitzen alle Kristalle des hexagonalen und quadratischen Systems. Eine zusammenfassende Betrachtung dieser Eigenschaften ermöglicht die Aufstellung der Wellen- und Normalenfläche.

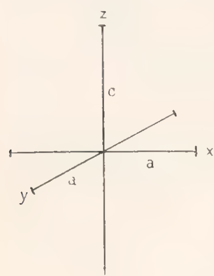
3b) Gestalt der Wellen- und Normalenfläche; positive und negative Kristalle. Im Innern jedes optisch-einachsigen Kristalls pflanzen sich nach Vorstehendem zwei verschiedene Wellen gleichzeitig von einem Erregungszentrum aus fort, von denen die ordinäre eine von der Richtung unabhängige, die extraordinäre eine mit der Richtung veränderliche Geschwindigkeit besitzt. Die Wellenfläche muß daher, wie Huygens von vornherein richtig erkannt hat, aus 2 Teilen bestehen, von denen der eine, dem ordinären Strahl zugehörige eine Kugel, der andere, dem extraordinären Strahl zugehörige wegen der Symmetrieverhältnisse eine Rotationsfläche sein muß, die in der Hauptachsenrichtung mit der Kugel gemeinsame Pole hat. Als einfachster Fall kam für sie die Annahme eines Rotationsellipsoids in Betracht, das durch zwei Parameter bestimmt wird, den Polarradius o und den Aequatorialradius e, welche die Extremwerte der vorkommenden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, die soge-

nannten **Hauptlichtgeschwindigkeiten** des betreffenden Kristalls darstellen.

Zu dieser Wellenfläche gelangt man auch in der Tat durch Anwendung der **Fresnelschen** Betrachtungsweise (vgl. 1e). Das **Fresnelsche** Ellipsoid geht für optisch-einachsige Kristalle in ein Rotationsellipsoid mit der Gleichung

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

über, falls die optische Achse zur z-Achse



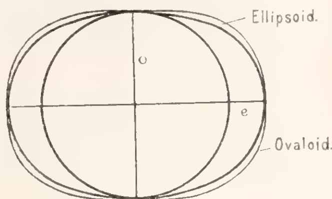


Fig. 3.

gewählt wird; dabei ist $a = o$ und $c = e$ zu setzen. Das Achsenkreuz des Ellipsoids ist sonach das in Figur 3 dargestellte.

Betrachten wir nun die Vorgänge in einer die x- und z-Achse enthaltenden Schnittebene durch den Kristall, d. h. in einem die x-Achse enthaltenden Hauptschnitt. Haben wir ein Erregungszentrum homogener Wellen, so breiten sich von ihm zwei Wellenzüge aus, nämlich solche, deren Schwingungen normal zur betrachteten Ebene erfolgen, und solche, deren Schwingungen in diese Ebene fallen. Die Schwingungen der ersten (ordinären) Welle erfolgen danach in allen Fällen, welches auch die Fortpflanzungsrichtung der Welle sein mag, parallel zur y-Achse und pflanzen sich daher in jeder Richtung mit gleicher Geschwindigkeit fort; der Schnitt unserer x-z-Ebene durch die Wellenfläche liefert für den ordinären Strahl einen Kreis mit dem Radius o. Die im Hauptschnitt erfolgenden Schwingungen der zweiten (extraordinären) Welle besitzen keine unveränderliche Richtung, sondern verlaufen gegen die optische Achse unter variablen Winkeln. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist dabei nach allen Richtungen verschieden, in denen sie andere Winkel mit der optischen Achse bilden. Für den in der Richtung der optischen Achse sich fortpflanzenden extraordinären Strahl erfolgen die Schwingungen parallel zur x-Achse. Da diese beim **Fresnelschen** Ellipsoid der y-Achse gleichwertig ist, so fällt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des extraordinären Strahls in der betrachteten Richtung mit derjenigen des ordinären Strahls zusammen. Für den senkrecht zur optischen Achse sich fortpflanzenden extraordinären Strahl verlaufen die Schwingungen der optischen Achse parallel und pflanzen sich infolgedessen mit der Geschwindigkeit e fort, die für Kalkspat, auf den sich unsere Konstruktion beziehen möge, größer ist als o. Das Kontinuum aller auf diese Weise im betrachteten Hauptschnitt festlegbaren Punkte gibt eine Ellipse, welche den Kreis des ordinären Strahls umschließt. Da aber die gleichen Verhältnisse vorliegen in allen Hauptschnitten des betrachteten Kristalls, so ergibt sich die Wellenfläche als die durch Drehung des erhaltenen Kurvensystems um die Symmetrieachse entstehende Rotationsfläche.

Es findet sich so allgemein, daß die **Wellenfläche optisch-einachsigerKristalle** aus einer Kugel für den ordinären und einem Rotationsellipsoid für den extraordinären Strahl besteht. Ihre Gleichung ergibt sich aus derjenigen der allgemeinen Wellenfläche (A 1 d), wenn in dieser $a = b = o$ und $c = e$ gesetzt wird, zu

$$\left\{\frac{x^2 + y^2}{e^2} + \frac{z^2}{o^2} - 1\right\} \cdot \left\{\frac{x^2 + y^2 + z^2}{o^2} - 1\right\} = 0.$$

Die **Geschwindigkeit** des unter dem beliebigen Winkel ψ gegen die optische Achse sich fortpflanzenden ordinären und extraordinären Strahls, findet sich hieraus, wenn die Beziehung $x = \varrho \cdot \sin \psi$ und $z = \varrho \cdot \cos \psi$ eingeführt wird, zu:

$$\varrho_o = o, \quad \varrho_e = \frac{o\,e}{\sqrt{e^2 \cos^2 \psi + o^2 \sin^2 \psi}}.$$

In analoger Weise wie die Konstruktion der Wellemfläche läßt sich diejenige der Normalenfläche durchführen, wenn man statt des **Fresnelschen** Ellipsoids das Elastizitätsovaloid zugrunde legt. Ihre Gleichung hat, wie man durch die Spezialisierung $a = b = o$ und $c = e$ (aus A 1 d) findet, die Form

$$\{z^2 o^2 + (x^2 + y^2)\, e^2 - (x^2 + y^2 + z^2)^2\} \cdot \{x^2 + y^2 + z^2 - o^2\} = 0.$$

Die **Normalenfläche optisch einachsiger Kristalle** ist also eine Kugel für die ordinäre und ein Rotationsovaloid für die extraordinäre Welle. Ein Meridianschnitt des letzteren für Kalkspat ist in seiner Beziehung zur Meridianellipse der Strahlenfläche aus Figur 3 ersichtlich. Die **Normalengeschwindigkeit** ist, wie bereits früher erwähnt, mit der Strahlengeschwindigkeit in allen Richtungen identisch, in denen der Strahl selbst Normale seines Wellen-

elements ist. In allen anderen Richtungen, deren Winkel gegen die optische Achse mit φ bezeichnet sei, wird die Normalengeschwindigkeit, wie aus der obigen Gleichung ohne weiteres ersichtlich,

$$v_o = o,\quad v_e = \sqrt{o^2 \cos^2 \varphi + e^2 \sin^2 \varphi}.$$

Für den Winkel τ zwischen Strahl und zugehöriger Wellennormale findet sich schließlich, wenn man berücksichtigt, daß

$$\cos \tau = \frac{v_e}{\varrho_e} \text{ ist,}$$

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{o^2 - e^2}{o^2 \cos^2 \varphi + e^2 \sin^2 \varphi} . \sin \varphi . \cos \varphi .$$

Der Winkel τ wird danach Null für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$; er erreicht, wie man durch Differentiation nach φ findet, seinen Maximalwert, wenn

$$\operatorname{tg}(\varphi_m) = \pm \frac{o}{e}$$

wird (d. i. bei schwacher Doppelbrechung nahe bei 45°), und der Maximalwert ist

$$\tau_m = \operatorname{arctg} \pm \frac{o^2 - e^2}{2oe}.$$

Derselbe ist im allgemeinen nur klein (vgl. die nachstehende Tabelle); er wächst mit dem Unterschied der Hauptlichtgeschwindigkeiten.

Man ersieht aus Vorstehendem, daß sämtliche Beziehungen für die Lichtfortpflanzung in einachsigen Kristallen vollständig quantitativ bestimmbar sind, wenn für den betreffenden Kristall die beiden Parameter o und e, das sind die Hauptlichtgeschwindigkeiten, oder auch deren reziproke Werte $\frac{1}{o} = n_0$ und $\frac{1}{e} = n_e$, die Hauptbrechungsindices, bekannt sind. Hinsichtlich der relativen Werte der Hauptbrechungsindices, d. i. des Maximal- und Minimalwertes des Brechungsindex, lassen sich die einachsigen Kristalle in zwei Gruppen teilen, nämlich in:

1. einachsige Kristalle, bei denen der ordinäre Strahl im allgemeinen sich schneller fortpflanzt und also weniger gebrochen wird als der extraordinäre Strahl. Sie werden nach Fresnel einachsig-positiv genannt. Bei ihnen umschließt die Kugel der Wellenfläche das Ellipsoid (Quarz, Eis, Zinnstein, Zirkon, Eisenoxyd usw.).

2. einachsige Kristalle, bei denen der extraordinäre Strahl sich schneller fortpflanzt und also weniger gebrochen wird als der ordinäre. Sie werden einachsig-negativ genannt. Bei ihnen umschließt das Ellipsoid der Wellenfläche die Kugel (Kalkspat, Korund, Turmalin, Rubin, Apatit usw.).

Die folgende Tabelle gibt die Hauptbrechungsindizes[1]) einiger Kristalle und einige daraus berechnete Größen für Natriumlicht.

	n_o	n_e	o	e	τ_m
			cm in $\frac{1}{c}$ Sek.		
Salpeter	1,5852	1,3348	0,6308	0,7492	9° 50′
Kalkspat	1,6585	1,4864	0,6029	0,6728	6° 16′
Turmalin	1,6366	1,6193	0,6110	0,6175	0° 36′
Apatit	1,6461	1,6417	0,6075	0,6091	0° 9′
Dioptas	1,644	1,697	0,608	0,589	1° 49′
Calomel	1,9732	2,6559	0,5068	0,3765	16° 47′

3c) Dispersion. Da die Lichtgeschwindigkeit und infolgedessen die Größe der Strahlenbrechung in allen materiellen Körpern eine Funktion der Wellenlänge ist, müssen die betrachteten Verhältnisse mit der Wellenlänge in quantitativer Hinsicht variieren. Bei durchsichtigen Kristallen, auf die wir unsere Behandlung zunächst beschränkt haben, nehmen die Brechungsexponenten allgemein mit abnehmender Wellenlänge zu. Diese Abnahme kann aber beim ordinären und extraordinären Strahl in verschiedenem Maße erfolgen, so daß die Stärke der Doppelbrechung, als welche wir die Differenz der Hauptbrechungsindices bezeichnen können, mit der Wellenlänge variieren kann. Besonders deutlich zeigt dies der Kalkspat, dessen Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge stark wächst.

Wellenlänge λ	n_o	n_e	$n_o - n_e$
$\mu\mu$			
1450	1,6361	1,4779	0,1582
1080	1,6424	1,4780	0,1644
760	1,6500	1,4826	0,1674
580	1,6584	1,4864	0,1720
535	1,6627	1,4884	0,1743
397	1,6832	1,4977	0,1855
214	1,8458	1,5599	0,2859

Es ist hier die Brechung des ordinären Strahles wesentlich stärker von der Wellenlänge abhängig als diejenige des extraordinären. Dasselbe Verhalten zeigt beispielsweise Natronsalpeter und Phenakit (Be_2SiO_4), während bei Calomel die Brechung des extraordinären Strahls in stärkerem Maße beeinflußt wird. Eigenartig ist das Verhalten einiger Arten schwach doppelbre-

[1]) Ueber die kleinen Variationen der Hauptbrechungsindizes mit dem Vorkommen und der Zusammensetzung der Kristalle siehe H. Rosenbusch und E. A. Wülfing Mikroskopische Physiographie 1. Band 2. Hälfte 1905.

chenden Apophyllits, die für blaues Licht optisch-negativ, für rotes optisch-positiv und für gelbes isotrop sind.

Durch Aenderung der Wellenlänge wird in allen Fällen nur der Kugelradius und die Exzentrizität des Ellipsoids der Wellenfläche geändert, während die Orientierung der Wellenfläche im Kristall von der Wellenlänge völlig unabhängig bleibt.

4. Optisch-zweiachsige Kristalle. Dieselben wurden von Biot und Brewster entdeckt, ohne daß es sofort gelungen wäre, die Gesetze der Lichtfortpflanzung in diesen Körpern richtig zu erkennen. Es bestand lange die irrtümliche Annahme, daß auch diese Kristalle einen ordinären Strahl besäßen. Erst Fresnel wies durch Messungen mit Bestimmtheit nach, daß zweiachsige Kristalle keinen ordinären Strahl besitzen, der nach allen Richtungen gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit hätte, sondern daß beide Strahlen, in die ein Bündel natürlichen Lichts beim Eintritt in solche Kristalle im allgemeinen zerlegt wird, eine von ihrer Richtung abhängige Geschwindigkeit haben. Es gelang ihm auch, auf Grund seiner allgemeinen Hilfsflächen, des Ellipsoids und der Elastizitätsfläche, die wahren Gesetze der Doppelbrechung aufzufinden. Seine theoretischen Herleitungen haben in der Tat durch alle bisherigen Beobachtungen (z. B. von W. Kohlrausch [1879], Danker [1885], Scouvart [1911]) an durchsichtigen zweiachsigen Kristallen volle Bestätigung gefunden.

4a) Fresnels Konstruktion der Wellenfläche. Es ist vorausgesetzt, daß das dreiachsige Fresnelsche Ellipsoid, dessen Gleichung wir früher (**A 1 e**) gegeben haben, bei allen optisch-zweiachsigen Kristallen als Hilfsfläche zur Herleitung der Wellen- oder Strahlenfläche benutzt werden kann. Wir legen hierzu durch das Zentrum des Fresnelschen Ellipsoids beliebige Ebenen, errichten im Mittelpunkt des (im allgemeinen elliptischen) Querschnitts ein Lot und tragen darauf die Länge der großen und kleinen Achse der Schnittkurve ab; die erhaltenen Strecken bedeuten dann direkt die Geschwindigkeiten der in Richtung des Lots sich fortpflanzenden und in Richtung der beiden Halbachsen schwingenden Strahlen. Die Wellenfläche ist das Kontinuum aller solcher aus unendlich vielen Schnitten hervorgehenden Punkte. Um ihre Gestalt zu erkennen, genügt es aber, als Schnittebenen nur die drei aufeinander senkrechten Ebenen zu wählen, welche durch das Achsensystem des Fresnelschen Ellipsoids gelegt werden können.

Erforderlich ist zur quantitativen Bestimmung die Kenntnis der Achsenlängen des Fresnelschen Ellipsoids, d. h. der drei Parameter a, b, c. Dieselben stellen die Lichtgeschwindigkeiten derjenigen Strahlen dar, deren Schwingungen den entsprechenden Achsenrichtungen parallel gehen. Setzen wir

$$a = \frac{1}{n_\alpha},\ b = \frac{1}{n_\beta},\ c = \frac{1}{n_\gamma},$$

so bezeichnen n_α, n_β, n_γ die experimentell bestimmbaren Brechungsindices derjenigen Strahlen, deren Schwingungen den entsprechenden Achsenrichtungen des Ellipsoids parallel gehen. Durch diese 3 „Hauptbrechungsindices" wird die Lichtfortpflanzung in allen zweiachsigen Kristallen eindeutig bestimmt.

Wir nehmen für die folgenden Betrachtungen an, daß $a > b > c$ sei, daß dementsprechend $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$ sei; dann hat das Achsenkreuz des Fresnelschen Ellipsoids die in Figur 4 gegebenen Dimensionen.

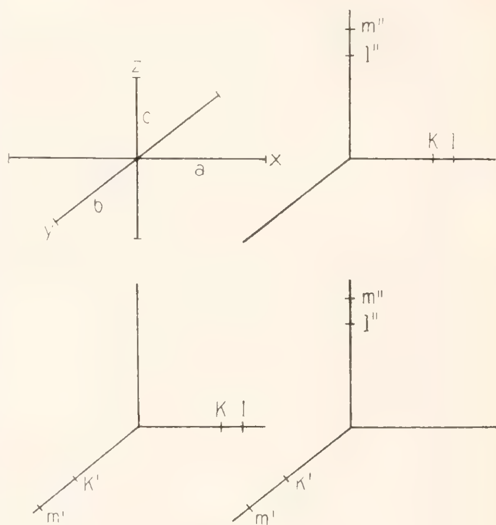


Fig. 4.

α) Es werde zunächst ein Schnitt in der x-z-Ebene betrachtet, welche nach unserer Annahme die größte und kleinste Achse des Ellipsoids enthält.

Ein in der Richtung x der größten Achse sich fortpflanzender Strahl besteht aus zwei senkrecht gegeneinander schwingenden Teilen, von denen der eine der z-Achse, der andere der y-Achse parallel schwingt. Der erste Teil pflanzt sich am langsamsten fort; er kommt, wenn o der Erregungsmittelpunkt ist, im Verlauf der Zeiteinheit (es werde im folgenden $\frac{1}{c}$ Sekunde als Einheit genommen; vgl. A 1 a) nach k und hat sich dabe

um die Strecke $oK = c = \frac{1}{n_\gamma}$ beiderseits von o fortgepflanzt. In derselben Zeit kommt der der mittleren Achse b parallel schwingende Strahl nach l, wobei $ol = b = \frac{1}{n_\beta}$ ist.

In derselben Weise ist die in der Richtung z der kleinsten Achse sich fortpflanzende Strahlung zu betrachten. Auch sie besteht aus zwei Teilen, von denen der eine der x-Richtung, der andere der y-Richtung parallel schwingt. Der erstere pflanzt sich am schnellsten fort, nämlich in der Zeiteinheit um die Strecke $om'' = a = \frac{1}{n_\alpha}$. Der andere Teil gelangt gleichzeitig nach l'', wobei $ol'' = b = \frac{1}{n_\beta}$ ist.

Unsere betrachtete Schnittebene schneidet demnach die gesuchte Wellenfläche in einem Kreis mit dem Radius b und in einer Ellipse mit den Halbachsen a und c.

β) Es werde jetzt ein Schnitt in der x-y-Ebene betrachtet, welche die größte und mittlere Achse des Fresnelschen Ellipsoids enthält.

Licht, das sich in der x-Richtung fortpflanzt, schwingt sowohl parallel der y-, als parallel der z-Achse. Der erste Strahl pflanzt sich in der Zeiteinheit um die Strecke $ol = b$ fort, während der andere Strahl nach k gelangt, wobei $ok = c$ ist.

Die in der y-Richtung sich fortpflanzende Strahlung schwingt sowohl parallel zur x- als parallel zur z-Achse. Die beiden Strahlen schreiten daher in der Zeiteinheit um die Strecken $om' = a$ bezw. $ok' = c$ fort.

Unsere betrachtete Ebene schneidet daher die gesuchte Wellenfläche in einem Kreis mit dem Radius c und einer Ellipse mit den Halbachsen a und b.

γ) Es werde schließlich ein Schnitt in der y-z-Ebene betrachtet, welche die mittlere und kleinste Achse des Fresnelschen Ellipsoids enthält.

In der y-Richtung sich fortpflanzendes Licht schwingt sowohl parallel der größten als parallel der kleinsten Achse des Ellipsoids. Die beiden Strahlen legen daher in der Zeiteinheit die Strecken $om' = a$ bezw. $ok' = c$ zurück.

In der z-Richtung sich fortpflanzendes Licht schwingt sowohl parallel der größten als parallel der mittleren Achse des Ellipsoids. Die beiden Strahlen legen daher in der Zeiteinheit die Strecken $om'' = a$ bezw. $ol'' = b$ zurück.

Die betrachtete Ebene schneidet sonach die Wellenfläche in einem Kreis mit dem Radius a und einer Ellipse mit den Halbachsen b und c.

Wir haben damit drei Hauptschnitte der Wellenfläche gefunden. Die Bezeichnungen unserer Figuren sind dabei derart gewählt, daß sie jeweils sofort diejenigen Punkte erkennen lassen, welche bei der räumlichen Anordnung der Schnitte zusammenfallen.

Die Gleichung dieser Wellenfläche ist mit der früher (**A I d**) abgeleiteten allgemeinen Form identisch.

Die Schnitte der Wellenfläche mit einer Koordinatenebene lassen sich mit Hilfe der Gleichung analytisch auf sehr einfache Weise erkennen:

Die Gleichung lautet

$$(x^2 + y^2 + z^2)(a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2) - a^2(b^2 + c^2)x^2 - b^2(c^2 + a^2)y^2 - c^2(a^2 + b^2)z^2 + a^2b^2c^2 = 0.$$

Für einen Schnitt parallel der [xz]-Ebene, d. h. $y = 0$, resultiert

$$(x^2 + z^2 - b^2) \cdot (a^2x^2 + c^2z^2 - a^2c^2) = 0$$

oder

$$x^2 + z^2 = b^2 \text{ und } \frac{x^2}{c^2} + \frac{z^2}{a^2} = 1$$

d. h. ein Kreis mit dem Radius b und eine Ellipse mit den Halbachsen a und c, wie dies oben auf konstruktivem Wege gefunden worden ist.

In ganz entsprechender Weise wären auch die anderen Schnittkurven zu erhalten.

4b) Normalenfläche. Die Konstruktion der Normalenfläche kann nach denselben Gesichtspunkten durchgeführt werden wie diejenige der Wellenfläche, wenn als Hilfsfläche das Elastizitätsovaloid zugrunde gelegt wird, dessen früher (**A I c**) betrachtete allgemeine Form direkt auf die optisch-zweiachsigen Kristalle übertragbar ist. Man gelangt so zu einer Fläche, deren ebene Schnittkurven sich von den oben besprochenen dadurch unterscheiden, daß jeweils an Stelle der Ellipse ein Oval sich findet, während die Kreise unverändert wieder auftreten. Die Gleichung dieser Fläche ist identisch mit der früher (**A I d**) allgemein entwickelten.

4c) Optische Achsen (Binormalen und Biradialen). Die Form sowohl der Wellen- als der Normalenfläche ist dadurch charakterisiert, daß beide aus 2 Schalen bestehen, welche nur in vier konischen Doppelpunkten der Fläche zusammenhängen. Es sind das diejenigen Punkte, in welchen sich Kreis und Ellipse bezw. Kreis und Oval in den betrachteten Schnittebenen schneiden. Da für diese Punkte die den beiden im Kristall sich ausbreitenden Lichtwellen zugehörigen Radienvektoren einander gleich sind, stellen ihre Verbindungslinien mit dem Erregungszentrum des Lichts Richtungen gleicher Fortpflanzungsgeschwin-

digkeit der beiden Strahlen bezw. ebenen Wellen dar.

Betrachten wir zunächst in dieser Hinsicht die Normalenfläche, so gibt die Lage ihrer konischen Doppelpunkte die Richtungen im Kristall an, in denen die beiden durch Doppelbrechung entstehenden ebenen Wellen gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. Da jeweils zwei der vier Doppelpunkte auf einer durch den Mittelpunkt der Fläche gehenden Geraden liegen, so existieren im ganzen zwei verschiedene solcher ausgezeichneten Richtungen. Man nennt sie die optischen Achsen oder (nach Fletcher) die Binormalen des betreffenden Kristalls.

Beide optische Achsen liegen immer in einer Ebene, und diese fällt stets zusammen mit der die größte und die kleinste Achse der Elastizität enthaltenden Ebene, so daß die mittlere Elastizitätsachse jeweils auf ihrer Ebene senkrecht steht. Die optischen Achsen liegen symmetrisch zu den Elastizitätsachsen und bilden einen Winkel miteinander, der für verschiedene Kristalle sehr verschiedene Werte besitzen kann. Um die ausgezeichneten Richtungen unabhängig von jeder theoretischen Vorstellung über die Art der Lichtfortpflanzung zu bezeichnen, nennt man die Halbierungslinie des spitzen Winkels der optischen Achse Bisektrix, erste oder spitze Mittellinie; die Halbierungslinie des stumpfen Winkels der optischen Achsen heißt stumpfe Bisektrix, zweite oder stumpfe Mittellinie. Die auf ihrer gemeinsamen Ebene senkrechte Linie wird optische Normale genannt. Man sieht, daß deren Richtungen identisch sind mit denjenigen der Elastizitätsachsen. Während aber die optische Normale in allen Fällen die Richtung der mittleren Elastizität angibt, können die beiden Mittellinien ihre Eigenschaften als Elastizitätsachsen vertauschen.

Man nennt die Kristalle, für welche die erste Mittellinie mit der kleinsten Elastizitätsachse zusammenfällt, zweiachsig positiv; die Kristalle, für welche sie mit der großen Elastizitätsachse zusammenfällt, zweiachsig-negativ. Positiv sind z. B. Gips, Schwerspat, Topas; negativ Aragonit, Borax, Glimmer u. a. m. Betrachtet man die optisch-einachsigen Kristalle als zweiachsige mit dem optischen Achsenwinkel Null, so erkennt man unschwer die gleichartige Bezeichnung als positive und negative Kristalle.

Zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels betrachten wir den Schnitt der Normalenfläche mit der [xz]-Ebene, setzen also in der Gleichung der ersteren y = o. Dann erhält man die Schnittkurven

$z^2 + x^2 - b^2 = 0$ ein Kreis

und $(x^2 + z^2)^2 - (a^2z^2 + c^2x^2) = 0$ ein Oval. Die Schnittpunkte beider Kurven fallen mit den gesuchten konischen Doppelpunkten zusammen. Da für sie beide Gleichungen gleichzeitig gelten, findet sich

$$x = b\sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}} \quad \text{und} \quad z = b\sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2}}$$

Der Winkel der beiden optischen Achsen gegeneinander, der mit Ω bezeichnet sei, findet sich daraus zu

$$\Omega = 2 \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}} = 2 \operatorname{arctg}\frac{n_\gamma}{n_\alpha}\sqrt{\frac{n_\beta^2 - n_\alpha^2}{n_\gamma^2 - n_\beta^2}}.$$

Man kann diesen Winkel auch aus einer Betrachtung der Elastizitätsfläche der optisch-zweiachsigen Kristalle ableiten. Wenn zwei in verschiedener Richtung schwingende Wellen in gleicher Richtung sich mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen, so muß die zu ihrer Fortpflanzungsrichtung normale Schnittkurve der Fresnelschen Elastizitätsfläche ein Kreis sein. Es zeigt sich nun, daß es zwei durch die y-Achse gehende und gegen die [xy]-Ebene gleich geneigte Ebenen gibt, welche die Elastizitätsfläche in Kreisen schneiden. Der von ihnen eingeschlossene Winkel ist mit demjenigen der optischen Achsen identisch.

Gehen wir jetzt zu einer entsprechenden Betrachtung der Wellen- oder Strahlenfläche über, so stellen bei ihr die durch den Flächenmittelpunkt und die vier konischen Doppelpunkte gezogenen Verbindungslinien die Richtungen im Kristall dar, in denen die beiden durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen sich gleichschnell fortpflanzen. Es existieren auch hier zwei solche Richtungen, die mit den oben besprochenen Binormalen nicht zusammenfallen; sie werden sekundäre optische Achsen oder besser (nach Fletcher) Biradialen genannt. Ihr gegenseitiger Winkel wird auf dieselbe Weise erhalten wie derjenige der Binormalen, wenn man jetzt den Schnitt der Wellenfläche mit der xz-Ebene betrachtet. Es ergibt sich für ihn

$$\Sigma = 2 \operatorname{arctg}\frac{c}{a}\sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}} = 2 \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{n_\beta^2 - n_\alpha^2}{n_\gamma^2 - n_\beta^2}}.$$

Man sieht, daß $\operatorname{tg}\Sigma = \frac{c}{a}\operatorname{tg}\Omega$ ist; der Unterschied beider Achsenwinkel wächst also mit dem Unterschied der Brechungsindices n_α und n_γ, d. h. des größten und kleinsten Brechungsindex, während bei schwacher Doppelbrechung beide Winkel sehr nahe zusammenfallen. Die folgende Tabelle gibt einige Daten; mit σ ist darin der Winkel zwischen Binormale und Biradiale, d. i. die halbe Differenz der beiden entsprechenden Achsenwinkel verzeichnet; die Werte gelten für Natriumlicht.

	n_α	n_β	n_γ	Ω ber.	σ
Baryt	1,6361	1,6372	1,6481	35° 24′	0° 8′
Gips	1,5208	1,5229	1,5305	55° 36′	0° 9′
Glimmer	1,5609	1,5941	1,5997	136° 6′	0° 30′
Aragonit	1,5301	1,6816	1,6859	162° 20′	0° 54′

Die gegenseitige Beziehung zwischen Binormalen und Biradialen wird direkt ersichtlich aus Figur 5, welche den oben erwähnten Schnitt der xz-Ebene durch die Wellenfläche zeigt. Die Verbindungslinie OP stellt eine Biradiale dar, in welcher die beiden senkrecht gegeneinander polarisierten Strahlen sich mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Die Richtung aber, in welcher senkrecht gegeneinander polarisierte ebene Wellen den Kristall mit gleicher Geschwindigkeit durchlaufen, d. i. die Richtung der Binormalen, ist gegeben durch die von O auf die gemeinsame Tangentialebene von Kugel und Ellipsoid gefällte Senkrechte OR.

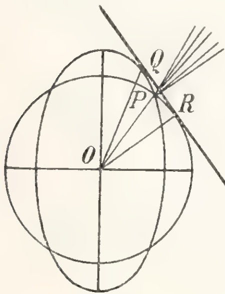


Fig. 5.

4d) Konische Refraktion. Wenngleich in Richtung der Biradialen zwei Strahlen mit gleicher Geschwindigkeit sich fortpflanzen, so werden diese bei ihrem Austritt aus dem Kristall doch verschieden gebrochen, da ihnen verschiedene Wellenebenen angehören. Und zwar sind diese Wellenebenen durch die Gesamtheit aller im Punkte P an die Wellenfläche möglichen Tangentialebenen gegeben. Vermöge der trichterförmigen Vertiefung bei P lassen sich aber unendlich viele Tangentialebenen an das Ellipsoid und die Kugel legen, welche alle um kleine Winkel gegeneinander geneigt sind. Es entspricht also der einen Strahlenrichtung OP eine unendliche Zahl ebener Wellen, deren Strahlen jeweils auf der Wellenebene senkrecht stehen und daher einen Kegel bilden, dessen Spitze in P liegt. Ein in der Richtung OP den Kristall durchlaufender Strahl teilt sich beim Austritt in Luft in sehr viele Strahlen, die einen Kegel bilden, dessen Oeffnungswinkel um so größer ist, je stärker die Doppelbrechung des Kristalls. Fängt man das austretende Licht auf einem Schirme auf, so beobachtet man einen Lichtring, dessen Durchmesser proportional mit dem Abstand des Schirms von der Austrittsfläche wächst. Läßt man andererseits auf eine senkrecht zu OP geschnittene zweiachsige Kristallplatte einen Kegel konvergierender Strahlen auffallen, so pflanzen sie sich im Kristall alle in derselben Richtung fort und verlassen ihn wieder in einem Kegel. Da ganz allgemein die Schwingungsrichtung einer Welle mit dem Strahl und der zugehörigen Wellennormale in einer Ebene liegen, so müssen alle Schwingungsrichtungen der verschiedenen Strahlen des Kegels durch die zugehörige Binormale gehen. Bei einem vollen Umlauf des Strahls auf dem Mantel des Kegels dreht sich demnach die zugehörige Schwingungsebene um 180°. Man nennt diese Erscheinung die äußere konische Refraktion. Dieselbe wurde von Hamilton aus der Fresnelschen Wellenfläche gefolgert und danach durch Lloyd (1832) durch Versuche am Aragonit bestätigt. Die Strahlen des Kegels divergieren hier um etwa 3°. Dabei ist die Mitte des Gesichtsfeldes dunkel, während (bei Benutzung weißen Lichts) ein farbiger Ring den Kegel angibt, der gebildet ist von Strahlen, die alle verschiedene Schwingungsrichtungen haben.

Betrachten wir nun noch näher die gemeinsame Tangentialebene QR über den konischen Doppelpunkten. Sie stellt die Wellenebene dar für alle Strahlen, welche vom Mittelpunkt O nach dem Berührungskreis auf der Wellenfläche gezogen werden können, und die Normale auf ihr gibt die Richtung aller dieser Strahlen nach ihrem Austritt aus der Kristallplatte. Lassen wir umgekehrt in der Richtung dieser Normalen, d. h. der Binormalen, ein paralleles Strahlenbündel normal auf eine zur Binormale senkrecht geschliffene Platte auffallen, so wird es im Innern des Kristalls zu einem Kegel zusammengezogen, dessen Spitze in O liegt, und der sich hinter O wieder öffnet und am gegenüberliegenden Doppelpunkt als Strahlenzylinder austritt, der auf einem Schirm als Lichtring sich darstellt. Es ist dies die Erscheinung der inneren konischen Refraktion. Bei Aragonit beträgt der auftretende Oeffnungswinkel 1° 55′. Besser eignet sich zur Beobachtung Zucker, doppeltchromsaures Kali oder Weinsäure, bei denen die Kegel stärker divergieren (Fig. 6).

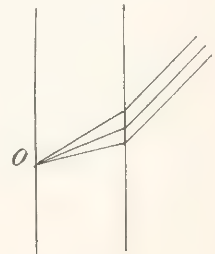


Fig. 6.

4e) Orientierung der Wellenfläche

in zweiachsigen Kristallen. Im rhombischen Kristallsystem, das sich durch drei ungleiche, aber aufeinander senkrechte kristallographische Achsen auszeichnet, fallen die Achsen der Wellenfläche mit diesen in der Richtung zusammen.

Das monokline Kristallsystem besitzt zwei sich unter schiefen Winkeln schneidende Achsen und eine dritte auf der Ebene beider rechtwinkelige, die als Orthodiagonale bezeichnet wird. Der die beiden geneigten Achsen enthaltende Hauptschnitt ist das Klinopinakoid, welches zugleich Symmetrieebene des Kristalls ist. Sie fällt mit der Ebene zweier Achsen der Wellenfläche zusammen, ohne daß sich aber eine derselben mit einer kristallographischen Achse decken müßte. Nur die Orthodiagonale fällt mit einer Achse der Wellenfläche zusammen, weil sie Symmetrieachse ist. Die optische Achsenebene liegt in der Symmetrieebene oder senkrecht dazu. Die Orthodiagonale kann also sowohl eine der Mittellinien als auch die optische Normale sein.

Für die triklinen Kristalle sind keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Lage der kristallographischen Achsen und derjenigen der Wellenfläche aufzustellen, was schon dadurch einleuchtet, daß die ersteren wegen des Mangels jeder Symmetrie ganz willkürlich zur geometrischen Orientierung gewählt werden.

4f) Dispersion. Da die gesamte Lichtfortpflanzung, wie wir gesehen haben, durch den Wert der drei Hauptbrechungsindices bestimmt wird und diese eine Funktion der Wellenlänge des benutzten Lichts sind, so müssen die quantitativen Verhältnisse hier ebenso wie bei den optisch einachsigen Kristallen von der Lichtsorte beeinflußt sein. Es kommt aber bei zweiachsigen Kristallen noch die Möglichkeit der Abhängigkeit der Orientierung der optisch ausgezeichneten Richtungen von der Wellenlänge hinzu. Bestimmend in dieser Hinsicht ist der Satz: Eine optisch ausgezeichnete Richtung bleibt für alle Wellenlängen dieselbe, wenn sie mit einer kristallographischen Symmetrieachse zusammenfällt. Die Möglichkeit der Variation mit der Farbe ist danach immer gegeben für die Lage der optischen Achsen, da diese niemals mit kristallographischen Symmetrieachsen zusammenfallen. Für rhombische Kristalle ist dies die einzige Variationsmöglichkeit in der Orientierung. Bei monoklinen und triklinen Kristallen tritt Aenderung der Orientierung der Achsen der Wellenfläche hinzu. Da diese Erscheinungen sich besonders bei Beobachtung der optischen Achsenbilder geltend machen, sei später bei Besprechung der letzteren (**B 3 b**) näher darauf eingegangen.

B. Interferenzerscheinungen an durchsichtigen Kristallplatten im polarisierten Licht.

Fällt Licht auf einen Kristall, so pflanzt sich dasselbe, wie im vorhergehenden gezeigt worden ist, im allgemeinen in zwei senkrecht gegeneinander polarisierten Wellenzügen mit verschiedener Geschwindigkeit durch den Kristall fort. Treffen beide Wellen nach dem Austritt aus dem Kristall zusammen, so hängt ihre gemeinsame Lichtwirkung nicht nur von der Intensität jeder einzelnen Welle, sondern außerdem sehr wesentlich vom Unterschied ihrer Schwingungsphasen ab. Die Folge dieser Interferenz ist das von Arago (1811) und Biot (1812) zuerst beobachtete Auftreten eigenartiger Farbenerscheinungen, welche dünne Kristallplatten in gewissen Fällen im polarisierten Licht zeigen.

Die Bedingungen, unter denen die Interferenz eintritt, sind durch grundlegende Versuche von Fresnel und Arago (1819) festgestellt worden. Sie lauten:

Zwei in derselben Richtung geradlinig polarisierte Strahlen interferieren wie gewöhnliches Licht.

Zwei rechtwinkelig gegeneinander polarisierte Strahlen interferieren nie.

Zwei rechtwinkelig gegeneinander polarisierte Strahlen, die von einem gemeinsamen polarisierten Strahl herrühren, interferieren, wenn sie auf dieselbe Polarisationsebene gebracht werden.

Zwei rechtwinkelig gegeneinander polarisierte Strahlen, die von natürlichem Licht herrühren, interferieren auch dann nicht, wenn sie auf dieselbe Polarisationsebene gebracht werden.

Es findet also Interferenz der beiden sich in der Kristallplatte in derselben Richtung fortpflanzenden, senkrecht zueinander polarisierten Wellen nur dann statt, wenn sie aus einer mittels eines „Polarisators" geradlinig polarisierten Welle hervorgegangen sind und nach dem Austritt aus dem Kristall mittels einer zweiten polarisierenden Vorrichtung, des „Analysators", auf eine gemeinsame Polarisationsrichtung zurückgeführt werden. Die Beobachtung der Interferenzphänomene an Kristallplatten kann also nur in einem aus zwei polarisierenden Vorrichtungen bestehenden sogenannten Polarisationsapparat erfolgen (vgl. hierüber den Artikel „Lichtpolarisation"). Die Schwingungsebenen des den Polarisator und Analysator durchsetzenden polarisierten Lichts nennt man Hauptebenen des Apparats.

Bevor wir auf die Interferenzvorgänge näher eingehen, bedarf es einer kurzen Betrachtung der Art der Lichtschwingungen.

1. Analytische Betrachtung der Lichtbewegung. Jede Theorie des Lichts, wie überhaupt jede Theorie für einen sich wellenartig ausbreitenden Zustand führt zu der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial z^2}\right) = v^2 \Delta s,$$

wo t die Zeit, v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle und xyz die Koordinaten eines betrachteten Raumpunkts sind. Legt man für ebene Wellen die x-Achse in die Wellennormale, d. i. die Fortpflanzungsrichtung, so hängt s nur von x und t ab, so daß wird

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 s}{\partial x^2}.$$

Das allgemeine Integral ist

$$s = f_1\left(t - \frac{x}{v}\right) + f_2\left(t + \frac{x}{v}\right),$$

wo f irgendeine Funktion des Arguments $t - \frac{x}{v}$ bezw. $t + \frac{x}{v}$ ist und wo das erste Glied sich auf eine in der positiven, das zweite Glied sich auf eine in der negativen x-Achse fortpflanzende Welle bezieht. Betrachten wir nur die erstere, und setzen wir für f_1 eine rein periodische Funktion, wie es homogenem Licht entspricht, so wird

$$s = a \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{vT}\right).$$

Wir haben damit einen analytischen Ausdruck für eine gewisse Zustandsgröße s des durchstrahlten Mediums, deren periodische Aenderung die Lichtfortpflanzung darstellt und deren quadratischem Mittelwert, d. i. a^2, die Intensität des Lichts proportional zu setzen ist. Worin diese Größe s besteht, bleibt für die quantitative Behandlung der Wellenbewegung gleichgültig. Bei den sogenannten mechanischen Lichttheorien wird der den Raum erfüllende Aether als elastischer Körper betrachtet und s als transversale Verrückung der Aetherteilchen aus ihrer Gleichgewichtslage aufgefaßt. In der elektromagnetischen Lichttheorie, welche die optischen Vorgänge als elektromagnetische auffaßt, ist s die von der Zeit abhängige senkrecht zur Wellennormale gerichtete Größe der elektrischen Feldstärke, der wir die physiologische Lichtwirkung zuschreiben.

Betrachten wir die durch die abgeleitete Formel gegebene zeitliche Aenderung von s in einem bestimmten Punkt P_0, für den der Einfachheit halber x = 0 gesetzt werden kann, so ist $s_0 = a \sin 2\pi \frac{t}{T}$, und es wird für

t = 0	$\frac{T}{4}$	$\frac{T}{2}$	$\frac{3T}{4}$	T usw.	
s = 0	a	0	—a	0	

Die Größe s variiert also mit wachsender Zeit zwischen den Extremwerten + a und —a und erreicht jeweils denselben Wert in Zeitabständen von T Sekunden. In der Richtung der Wellennormale betrachtet, durchläuft s auf einer geraden Linie periodisch alle Werte von +a über 0 nach —a usf. Wir bezeichnen a als die Amplitude, das Argument des sinus als die zur Zeit t bestehende Phase der Schwingung und T als Schwingungsdauer. Letztere ist für jede Lichtsorte eine charakteristische Konstante, die Phase ist zeitlich veränderlich, und a ist bestimmend für die Intensität der Lichtwirkung.

+a

0

−a

Fig. 7.

Da die Welle sich fortpflanzt, so werden alle im Punkte P_0 betrachteten Variationen von s sich auch in jedem anderen auf der Wellennormalen liegenden Punkte abspielen, aber um so später beginnend, je größer der Abstand des betreffenden Punktes vom Ausgangspunkt der Erregung ist. Hat ein Punkt P_1 von P_0 den Abstand x, so ist die Zeit für die Wellenfortpflanzung auf dieser Strecke $\frac{x}{v}$. Die Phase der Schwingung zur Zeit t ist dann in diesem Punkt $2\pi \frac{t - \frac{x}{v}}{T}$ und der Bewegungszustand

$$s_1 = a \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

wenn $\lambda = v.T$, die Wellenlänge, ist.

Faßt man die durch s_0 und s_1 dargestellten Zustände nicht als gleichzeitige Zustände einer einzigen Welle in zwei verschiedenen Punkten auf ihrer Normalen, sondern als gleichzeitige Zustände zweier unabhängiger gleichgerichteter Wellen in einem bestimmten Raumpunkt auf, so hat $\frac{x}{\lambda}$ die Bedeutung ihres Gangunterschiedes, ausgedrückt in Wellenlängen. Interferieren beide Wellen, so summieren sich die s-Werte, und die resultierende Intensität hängt nicht allein von den Amplituden der Einzelwellen, sondern auch von ihrem Gangunterschied oder Phasenunterschied ab, da die Amplitude der resultierenden Welle eine Funktion des Gangunterschiedes wird.

Bezeichnen wir die Amplituden der beiden Wellen mit a_0 und a_1 und setzen

$$s_0 = a_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} \quad \text{und} \quad s_1 = a_1 \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

so wird durch Superposition

$$S = s_0 + s_1 = A . \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \delta\right),$$

worin die resultierende Amplitude A der Bedingung genügt

$$A^2 = a_0^2 + a_1^2 + 2 a_0 a_1 \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}.$$

und δ durch

$$\mathrm{tg}\,2\pi\delta = \frac{a_1 \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}}{a_0 + a_1 \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}}$$

dargestellt wird.

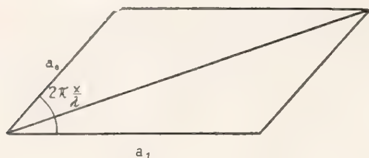


Fig. 8.

Die resultierende Amplitude ist danach geometrisch darstellbar als die Diagonale eines Parallelogramms, dessen Seiten a_0 und a_1 den Winkel $2\pi \frac{x}{\lambda}$ einschließen.

2. Interferenzerscheinungen im senkrecht auffallenden Licht. Eine dünne planparallele Kristallplatte werde derart zwischen Polarisator und Analysator eines Polarisationsapparats gebracht, daß die Strahlen sie normal durchdringen. Die Platte sei in beliebiger Richtung aus dem Kristall geschnitten, und dieser kann einer beliebigen Kristallgruppe angehören.

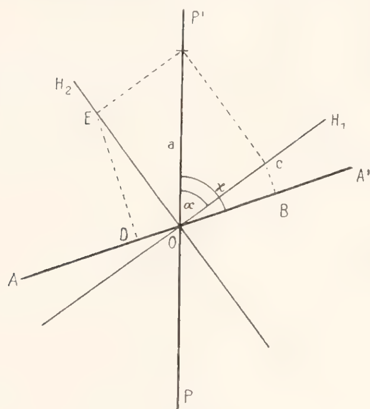


Fig. 9.

2a) Herleitung der Intensitätsgleichung. Es sei PP' (Fig. 9) die Richtung der Schwingungsebene des Polarisators und O die Eintrittsstelle der von ihm gelieferten polarisierten Lichtwelle auf der Unterseite der Kristallplatte, a die Amplitude der Welle. Beim Eintritt in den Kristall erfolgt im allgemeinen eine Teilung in zwei Wellen, deren Schwingungsrichtungen H_1 und H_2 aufeinander senkrecht stehen und mit PP' den beliebigen Winkel α bezw. $(90-\alpha)$ einschließen. Ihre Amplituden OC und OE sind die Projektionen der Amplitude a auf die entsprechenden Schwingungsrichtungen; es ist also

$$OC = a.\cos\alpha \qquad OE = a.\sin\alpha.$$

Beide Wellen pflanzen sich im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit fort, so daß sie die Kristallplatte mit einem Gangunterschied verlassen. Dieser ergibt sich zu

$$\frac{x}{\lambda} = d\left(\frac{c}{\nu_2} - \frac{c}{\nu_1}\right)\frac{1}{T.c} = \frac{d}{\lambda}(n_2 - n_1),$$

wenn d die Dicke der Kristallplatte, λ die benutzte Wellenlänge im leeren Raume, ν_1 und ν_2 die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, n_1 und n_2 die Brechungsindices der beiden Wellen sind.

Da die beiden Wellen senkrecht gegeneinander polarisiert sind, so können sie nur dann interferieren, wenn beide auf dieselbe Schwingungsrichtung gebracht werden. Dies geschieht durch den Analysator, dessen Schwingungsebene AA' mit derjenigen des Polarisators den Winkel $\varkappa$ einschließen möge. Die durch ihn hindurchtretenden Komponenten der beiden Amplituden sind dann

$$OB = a.\cos\alpha.\cos(\varkappa-\alpha)$$
$$\text{und } OD = a.\sin\alpha.\sin(\varkappa-\alpha).$$

Das Quadrat der resultierenden Amplitude, dem die gesuchte Intensität proportional zu setzen ist, ist dann nach der unter **B 1** gegebenen Beziehung

$$J = A^2 = a^2.\{\cos^2\alpha.\cos^2(\varkappa-\alpha) + \sin^2\alpha.\sin^2(\varkappa-\alpha) + 2\cos\alpha\sin\alpha.\cos(\varkappa-\alpha)\sin(\varkappa-\alpha).\cos 2\pi\frac{d}{\lambda}(n_2-n_1)\}$$

oder nach einiger Vereinfachung

$$J = a^2\left\{\cos^2\varkappa - \sin 2\alpha.\sin 2(\varkappa-\alpha)\sin^2\pi\frac{d}{\lambda}(n_2-n_1)\right\}.$$

2b) Die Interferenzerscheinungen im homogenen Licht. Die abgeleitete Beziehung zeigt, daß die den Analysator verlassende Intensität sowohl vom Gangunterschied der beiden Wellen im Kristall als von der Orientierung desselben gegen die Hauptebenen des Apparats und der gegenseitigen Lage dieser Hauptebenen zueinander abhängt. Wir setzen zunächst homogenes Licht voraus und legen dem

Gangunterschied bestimmte spezielle Werte bei.

1. Der Gangunterschied der beiden Wellen beim Austritt aus dem Kristall sei Null oder ein ganzes Vielfaches einer Wellenlänge. Die Intensität wird dann

$$J = a^2 \cos^2 \varkappa$$

d. i. derselbe Wert, der sich ergibt, wenn die vom Polarisator kommende Welle direkt in den Analysator eintritt. Die Kristallplatte hat also in diesem Fall keinerlei ersichtlichen Einfluß auf das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats, wie dieselbe auch aus dem Kristall geschnitten sei und welche Neigung auch ihre Schwingungsrichtungen gegen die Hauptebenen des Apparats besitzen.

2. Der Gangunterschied der beiden Wellen sei ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge. Dann wird

$$J = a^2 \{\cos^2 \varkappa - \sin 2\alpha . \sin 2 (\varkappa - \alpha)\}.$$

Die austretende Intensität wird also im allgemeinen durch die Kristallplatte modifiziert. Ihr Einfluß verschwindet aber, falls 2α oder $2(\varkappa - \alpha)$ Null wird, d. h. wenn eine Schwingungsrichtung im Kristall mit einer der beiden Hauptebenen des Polarisationsapparates zusammenfällt. Der Einfluß wird ein Maximum für $\alpha = \frac{\varkappa}{2}$.

Für die Beobachtung der Interferenzerscheinungen werden im allgemeinen zwei spezielle Lagen der Hauptebenen des Polarisationsapparats gegeneinander bevorzugt, nämlich entweder die parallele ($\varkappa = 0$) oder die gekreuzte ($\varkappa = 90^0$). Unsere vorstehenden Ergebnisse sagen für diese Fälle folgendes aus:

1. Parallele Hauptebenen. Das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats erscheint ohne Kristall hell in der Farbe der benutzten Lichtsorte, da die vom Polarisator kommenden Schwingungen ungestört auch den Analysator durchsetzen können. Ein dazwischen gebrachtes Kristallblättchen liefert im allgemeinen wieder Helligkeit

$$J = a^2 \left\{ 1 - \sin^2 2\alpha . \sin^2 \pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) \right\},$$

und zwar wird das Gesichtsfeld durch das Blättchen überhaupt nicht beeinflußt, falls der Gangunterschied seiner beiden Wellen Null oder ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge ist und ebensowenig in den Fällen, wo bei beliebigem Gangunterschied die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen im Kristall parallel oder senkrecht zu den Hauptebenen des Apparats sind ($\alpha = 0$). Ist der Gangunterschied beider Wellen ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge, so wird die Helligkeit des Gesichtsfeldes durch das Blättchen verringert und zwar um so mehr, je näher der Winkel α 45^0 erreicht.

2. Gekreuzte Hauptebenen. Das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats ist ohne Kristallplatte vollständig dunkel. Durch ein zwischengesetztes Kristallblättchen erhält die Intensität den Wert

$$J = a^2 \sin^2 2\alpha . \sin^2 \pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1).$$

Der Wert wird Null, wenn $\sin 2\alpha = 0$ oder wenn $\sin^2 \pi \frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1) = 0$ wird, d. h. wenn die Schwingungsrichtungen des Kristalls mit den Hauptebenen des Apparats zusammenfallen oder der Gangunterschied der beiden Wellen Null ist oder ein ganzes Vielfaches einer Wellenlänge. Die Intensität erreicht ihr Maximum, wenn die beiden Faktoren den Wert 1 annehmen, d. h. wenn die Schwingungsrichtungen des Kristalls mit den Hauptebenen des Apparats Winkel von 45^0 bilden und wenn zugleich der Gangunterschied der beiden Wellen ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge ist.

Man erkennt, daß eine Kristallplatte zwischen gekreuzten Hauptebenen gerade in den Lagen im Minimum der Intensität erscheint, wo sie bei parallelen Hauptebenen ein Maximum liefert, und umgekehrt. Man sagt, die Erscheinungen sind einander in den beiden Fällen komplementär.

Da die Größe des Gangunterschieds durch den Ausdruck $\frac{d}{\lambda} (n_2 - n_1)$ gegeben ist, so hängen die beobachtbaren Interferenzerscheinungen sowohl von der benutzten Wellenlänge als der Dicke der Kristallplatte und der Differenz der in Betracht kommenden Brechungsindices ab, die mit der Richtung, in der der Kristall geschnitten ist, und mit der Stärke der Doppelbrechung seiner Substanz variiert. Man bezeichnet das für die optische Wirkung maßgebende Produkt $d(n_2 - n_1)$, das die Größe des Gangunterschieds der beiden Wellen darstellt, auch als die „optische Dicke“ des betreffenden Kristalls. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt sich besonders deutlich bei Verwendung weißen Lichts.

2c) Die Interferenzerscheinungen im weißen Licht. Die den Analysator verlassende Intensität stellt sich in diesem Falle dar als eine Summe aller den einzelnen homogenen Bestandteilen des Lichts nach der unter B2a abgeleiteten Beziehung zukommenden Intensitäten. Da der erste Summand der Intensitätsgleichung nur den Winkel zwischen den Hauptebenen des

Apparates enthält und daher von der Wellenlänge unabhängig ist, so führt seine Veränderung, falls der zweite Summand Null ist, nur zu einer Aenderung der Gesamtintensität, nicht aber der Farbenzusammensetzung des den Analysator verlassenden Lichts. Das Gesichtsfeld des Apparats erscheint also bei Beleuchtung desselben mit weißem Licht in allen Fällen weiß (mit von $\varkappa$ abhängiger variabler Intensität), in denen die Schwingungsrichtungen des Kristalls mit einer der Hauptebenen zusammenfallen ($\alpha = 0$ oder $= \varkappa$) oder in denen der Gangunterschied der beiden Wellen im Kristall für alle Wellenlängen Null ist. Letzteres ist nur möglich, wenn $n_2 - n_1 = 0$ wird, d. h. wenn der Kristall ein optisch isotroper ist.

In allen andren Fällen ist die austretende Lichtintensität eine Funktion der Wellenlänge.[1]) Das Gesichtsfeld erscheint infolgedessen im allgemeinen farbig. Denn während bei bestimmter Plattendicke und brechender Kraft des Kristalls der Gangunterschied der beiden Wellen einer Lichtsorte beispielsweise gerade eine ganze Wellenlänge beträgt und daher zum Beispiel im gekreuzten Apparat zur Auslöschung führt, beträgt er für eine Lichtsorte mit der doppelten Wellenlänge erst eine halbe Wellenlänge, so daß diese mit größter Intensität durch den Analysator hindurchtritt. Der ins Auge gelangende Farbenton besteht danach jeweils aus einer Mischung solcher Einzelfarben, die nicht durch Interferenz ausgelöscht wurden, während vom früheren Weiß alle diejenigen Farben eliminiert sind, welche durch Interferenz vernichtet wurden.

Die Farben kommen, wie man sieht, auf ähnliche Weise zustande wie diejenigen der Newtonschen Ringe. Hier erleiden die Wellen einen Gangunterschied infolge der verschiedenen Weglängen, die sie mit gleicher Geschwindigkeit durchlaufen, in unserem Falle infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten, mit denen derselbe Weg, d. i. die Dicke der Platte, durchlaufen wird. Aus der Theorie der Newtonschen Ringe folgt, daß die Kristallplatte mit der Dicke d im polarisierten Licht mit der Annäherung, welche der Vernachlässigung des Dispersionsunterschieds der beiden den Kristall durchsetzenden Wellen entspricht, dieselbe Interferenzfarbe hervorbringt wie eine Luftschicht, deren Dicke $h = \frac{d}{2}(n_2 - n_1)$ ist. Man kann daher die im Polarisationsapparat auftretenden Farbenmischungen direkt mit den Newtonschen Farben vergleichen und den Vergleich benutzen zu einem Rückschluß auf den Wert von $d(n_2 - n_1)$.

Die im Polarisationsapparat auftretenden Interferenzerscheinungen sind nach Vorstehendem die folgenden:

Wird ein doppelbrechendes Kristallblättchen zwischen den gekreuzten Apparat gebracht, so zeigt es im allgemeinen schöne Farben, die beim Drehen des Blättchens in seiner Ebene allmählich verblassen und bei einer bestimmten Lage ganz verschwinden. Diese gibt die Orientierung einer optischen Hauptschwingungsrichtung im Kristallblättchen an. Ist diese unter 45° gegen die Hauptebenen des Apparats geneigt, so sind die Farben am lebhaftesten. Bleibt das Blättchen in seiner Lage, und wird der Analysator gedreht, so verändern sich die Farben allmählich und gehen bei Parallelstellung der Hauptebenen des Apparats in die komplementären über.

Die Ordnung der auftretenden Farbe wächst mit der Größe des Gangunterschieds $d(n_2 - n_1)$. Da hierbei immer mehr Kombinationen der Wellenlängen auftreten, für welche Auslöschung bei der Interferenz erfolgt, so wird sowohl die Intensität als die Bestimmtheit der Farbe mit wachsendem Gangunterschied immer mehr abnehmen. Es resultiert bald eine Farbenmischung, in welcher kein Farbengebiet mehr stark vorherrscht, so daß der Eindruck des Weiß hervorgebracht wird. Daß aber die Zusammensetzung dieses „Weiß höherer Ordnung“ von derjenigen des einfallenden weißen Lichtes wesentlich verschieden ist, zeigt die spektrale Zerlegung der aus dem Analysator austretenden Intensität. Das resultierende Spektrum ist nämlich in diesem Falle von einer mehr oder weniger großen Zahl dunkler Streifen durchzogen, die überall dort auftreten, wo — bei gekreuzten Hauptebenen — der Gangunterschied für die betreffenden Lichtsorten eine ganze Anzahl von Wellenlängen beträgt, wo also $d(n_2 - n_1) = m\lambda$ ist und m eine ganze Zahl bedeutet. Um die Anzahl der Streifen zwischen zwei beliebigen Wellenlängen λ und λ' als Grenzen zu finden, ist neben der Dicke des Kristalls die Differenz der Brechungsindices für die beiden Wellen, d. i. also die optische Dicke, zu kennen. Ist dann

$$\frac{d}{\lambda}(n_2 - n_1) = m$$

$$\frac{d}{\lambda'}(n_2' - n_1') = m'$$

[1]) Diese ist in der Hauptsache durch das Glied $\sin^2 \pi \frac{d}{\lambda}(n_2 - n_1)$ bestimmt. In gewissen Fällen kann aber auch eine, wenn auch kleine, Abhängigkeit der Schwingungsrichtungen α von der Wellenlänge eine Rolle spielen (vgl. hierüber **B** 3 c).

so liegen zwischen den beiden Grenzen ebenso viele dunkle Interferenzstreifen als ganze Zahlen zwischen m und m'.

Ist die Doppelbrechung, d. i. $(n_2 - n_1)$, eines Kristalls groß, so erreicht der Gangunterschied bereits bei kleinen Dicken d einen merklichen Wert. Die Dicke muß daher in solchen Fällen klein gewählt werden, damit im Polarisationsapparat lebhafte Farben zu beobachten sind. Um z. B. das „Grün zweiter Ordnung“ im gekreuzten Polarisationsapparat zu geben, muß der Gangunterschied der beiden gebrochenen Strahlen nach der Quinckeschen Feststellung 0,000747 mm betragen, d. h. es muß

$$d\,(n_2 - n_1) = 0{,}000747$$

oder

$$d = \frac{0{,}000747}{n_2 - n_1}$$

sein.

Die beistehende Tabelle gibt die hiernach berechneten Dicken für einige parallel zur optischen Achsenebene geschnittene Kristalle zusammen mit der Differenz der entsprechenden Hauptbrechungsindices (für Na-Licht) an.

	$n_2 - n_1$	d mm
Apatit	0,0043	0,1737
Quarz	0,0091	0,0820
Kalkspat	0,1721	0,0043
Zinnober	0,3260	0,0023
Quecksilberchlorür . .	0,6400	0,0011
Gips	0,0098	0,0762
Glimmer	0,0388	0,0192
Aragonit	0,1557	0,0048

Während hiernach Apatit oder Quarz in Dicken von 0,1 mm lebhafte Farben zeigen, muß die Dicke der sehr stark doppelbrechenden Kristalle Kalkspat oder gar Quecksilberchlorür auf weniger als 0,01 mm herabgesetzt werden, um an ihnen noch Farben wahrnehmen zu können.

2d) Keilförmige Platten. Die Abhängigkeit der Interferenzerscheinung von der Plattendicke zeigt sich direkt bei Benutzung eines Kristallkeils. Da alle auf einer Geraden parallel zur Schneide liegenden Punkte gleicher Kristalldicke entsprechen, so ist das Interferenzbild in allen diesen Punkten das gleiche. Im homogenen Licht treten parallel zur Schneide abwechselnd helle und dunkle Streifen auf, deren Abstand jeweils der Zunahme des Gangunterschieds der beiden Wellen um eine halbe Wellenlänge im Kristall entspricht. Der Streifenabstand wächst also, wenn der Keilwinkel oder die Stärke der Doppelbrechung abnimmt und wenn die benutzte Wellenlänge zunimmt. Bei Verwendung weißen Lichts treten daher an die Stelle der hellen und dunklen Streifen die Newtonschen Farben, deren Ordnung aus der Zahl der aufeinander folgenden Streifen direkt zu ersehen ist.

2e) Kombination von Kristallplatten. Werden im Polarisationsapparat zwei (oder mehr) dünne doppelbrechende Kristallblättchen aufeinander gelegt, so ist die im weißen Licht auftretende Farbe gegen diejenige eines einzigen Blättchens verschieden, und sie ändert sich beim Drehen der Blättchen gegeneinander. Liegen dieselben so aufeinander, daß die gleichwertigen Schwingungsrichtungen einander parallel gehen, so wirkt ihre Kombination genau wie eine einzige Platte von der Summe ihrer optischen Dicken. Dreht man aber die eine Platte um 90°, so wird wegen der dadurch hervorgerufenen Kreuzung der gleichwertigen Schwingungsrichtungen die im unteren Blättchen schneller fortgepflanzte Welle im oberen Blättchen verzögert, während gleichzeitig die unten langsamer fortgepflanzte oben eine Beschleunigung erfährt. Die Kombination wirkt jetzt wie eine einzige Platte mit der Differenz der optischen Dicken. Erteilen beide Blättchen den beiden Wellen entgegengesetzt gleichen Gangunterschied, werden sie also mit gleicher optischer Dicke gekreuzt, so wird die Beschleunigung des einen Strahls gegen den anderen in der unteren Platte durch die gleichgroße Verzögerung in der oberen Platte gerade aufgehoben: die Wirkung der Kombination ist dieselbe, als wenn kein doppelbrechender Kristall sich im Polarisationsapparat befände.

Die analytische Betrachtung, die ganz analog der unter B2a gegebenen durchzuführen ist, ergibt ganz allgemein für die bei Kombination zweier Kristallplatten aus dem Analysator austretende Intensität den Ausdruck

$$\begin{aligned} J = a^2 \Big\{ & \cos^2\varkappa + \cos 2\,(\alpha + \beta - \varkappa)\,\sin 2\alpha\,\sin 2\beta\,\sin^2 \pi \frac{d}{\lambda}\,(n_2 - n_1) \\ & - \sin\,2\,(\alpha + \beta - \varkappa) . \cos 2\alpha\,\sin 2\beta . \sin^2 \pi \frac{d'}{\lambda}\,(n_2' - n_1') \\ & - \sin\,2\,(\alpha + \beta - \varkappa) . \sin 2\alpha . \cos 2\beta . \sin^2 \pi \frac{d(n_2 - n_1) + d'(n_2' - n_1')}{\lambda} \\ & + \sin\,2\,(\alpha + \beta - \varkappa) . \sin 2\alpha . \sin 2\beta\,\sin^2 \pi \frac{d(n_2 - n_1) - d'(n_2' - n_1')}{\lambda} \end{aligned}$$

wo α bezw. β die Neigungswinkel der Schwingungsrichtungen beider Platten gegen die Hauptebene des Polarisators, $\varkappa$ der Winkel zwischen den beiden Hauptebenen des Apparats und $d(n_2 - n_1)$ bezw. $d'(n_2' - n_1')$ die optische Dicke der beiden Kristallplatten ist.

Da die Kombination von Kristallplatten ein wichtiges Hilfsmittel zur optischen Untersuchung von Kristallen ist, werden wir bei der besonderen Betrachtung der letzteren (D) nochmals auf sie einzugehen haben. Eine spezielle Kombination zu gleichem Zweck sei noch an dieser Stelle besprochen.

2f) Der Babinetsche Kompensator. Zwei Keile eines einachsigen Kristalls, meist Quarz, von gleichem Winkel liegen mit entgegengesetzt gerichteten Schneiden so übereinander, daß sie zusammen eine planparallele Platte bilden. Dieselben sind so geschnitten, daß die Ebene der optischen Achsen in die gemeinsame Berührungsebene fällt, während die optische Achse selbst im einen Keil

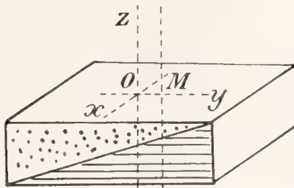


Fig. 10.

parallel der Schneide (|| x), im anderen darauf senkrecht ist (|| y). Die Hauptschnitte der beiden Keile kreuzen sich demnach, und der Gangunterschied der die Doppelplatte verlassenden Strahlen ist an jeder Stelle gleich der Differenz der optischen Dicken der beiden Hälften. Dort, wo beide mit gleichen Dicken aufeinander liegen, ist der Gangunterschied Null, nach der Schneide und dem Rücken zu wird er beiderseits größer.

Schaltet man den Kompensator zwischen den gekreuzten Polarisationsapparat, so bleibt er in den vier Stellungen dunkel, in denen seine Hauptschnittsrichtungen mit einer Hauptebene des Apparats zusammenfallen. In jeder anderen Lage dagegen, am deutlichsten in einer Stellung von 45° gegen die Hauptebenen, beobachtet man im homogenen Licht eine Anzahl aufeinander folgender dunkler und heller Streifen, die den Kanten der Keile parallel laufen und gegenseitig jeweils gleichen Abstand haben. Im weißen Licht erscheint nur dort, wo der Gangunterschied beider Strahlen verschwunden ist, ein schwarzer Streifen, während alle anderen Streifen Interferenzfarben in steigender Ordnung zeigen, die aber auf der einen Seite Gangunterschieden von entgegengesetztem Vorzeichen entsprechen wie auf der anderen.

Wird nun eine Kristallplatte derart mit dem Kompensator kombiniert, daß ihre Schwingungsrichtungen denen der beiden Keilstücke parallel laufen, so addiert sich ihre Wirkung zu derjenigen des einen Keilstücks. Der Ort verschwindenden Gangunterschieds beider Wellen und damit der schwarze Interferenzstreifen wird daher verschoben um einen Betrag, der, in Streifenabständen ausgedrückt, direkt die optische Dicke der hinzugefügten Kristallplatte in Wellenlängen mittleren Lichts oder der gerade benutzten homogenen Lichtsorte angibt.

3. Interferenzerscheinungen im konvergenten polarisierten Licht. Die Beobachtung im konvergenten Licht hat den Zweck, die Aenderung der Interferenzerscheinung mit der Richtung der Lichtfortpflanzung im Kristall in einem Gesamtbild hervortreten zu lassen. Man ergänzt zu diesem Zweck den Polarisationsapparat durch zwei Linsen oder Linsensysteme, zwischen denen die Kristallplatte derart aufgestellt wird, daß das Licht sie stark konvergent durchsetzt.

3a) Optisch einachsige Kristallplatten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Die Erscheinungen, welche solche Kristallplatten im konvergenten Licht zeigen, wurden von Brewster (1813 bis 1818) aufgefunden und von Airy (1831) und F. E. Neumann (1834) erklärt. Eine geometrische Deutung brachten Bertin (1861) durch Einführung der „Oberflächen gleichen Gangunterschieds" und Lommel (1883) durch die Konstruktion der Isogyrenflächen.

Pflanzt sich eine Welle in der Richtung der Plattennormalen N (Fig. 11) durch die

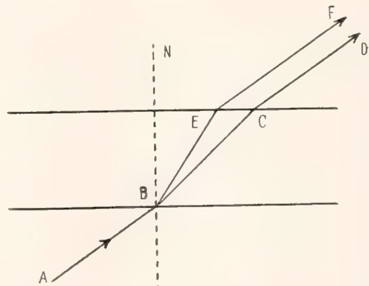


Fig. 11.

Kristallplatte fort, so fehlt die Doppelbrechung; die Platte verhält sich also in dieser Richtung wie ein optisch isotroper Körper, und das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats erfährt keinerlei Aenderung.

Die gegen die optische Achse geneigt einfallende Wellennormale AB aber liefert in der Kristallplatte zwei in der Einfallsebene liegende gebrochene Wellennormalen BC und BE, welche in den Richtungen CD und EF parallel untereinander und zu AB wieder austreten. Diese Strahlen werden durch das benutzte Linsensystem wieder in einem Punkt vereinigt und gelangen — nach Zurückführung auf dieselbe Schwingungsebene — zur Interferenz mit einem durch ihren Geschwindigkeits- und Wegunterschied hervorgerufenen Gangunterschied, der um so größer sein wird, je schiefer die Strahlen die Kristallplatte durchsetzen, und der andererseits derselbe sein wird für alle den Kristall in gleicher Neigung durchlaufenden Strahlen. Da aber alle Strahlen gleicher Neigung die Kristallplatte in Kreisen um die optische Achse treffen, so stellen diese Kreise gleichzeitig den geometrischen Ort aller Punkte dar, in denen die den Kristall durchsetzenden Wellen gleichen Gangunterschied erhalten, sie sind also Kurven gleichen Gangunterschieds.

Wird der Polarisationsapparat mit homogenem Licht beleuchtet, so erscheinen abwechselnd helle und dunkle Ringe, die hellen dort, wo im gekreuzten Apparat der Gangunterschied der beiden interferierenden Strahlen ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge beträgt, die dunklen dort, wo er unter gleichen Verhältnissen ein gerades Vielfaches derselben ist. Die Durchmesser der Ringe nehmen ab mit abnehmender Wellenlänge des benutzten Lichts. Eine Drehung der Kristallplatte in ihrer Ebene ändert an der Erscheinung nichts.

Im weißen Licht enthält das Gesichtsfeld in der Mitte einen (im parallelen Polarisationsapparat) hellen oder einen (im gekreuzten Apparat) dunklen Fleck, der über Grau in Farbenringe übergeht, die das ganze Sehfeld angenähert in der Ordnung der Newtonschen Farben bedecken. Je weiter ein Farbenring vom Zentrum entfernt ist, desto größer ist der Gangunterschied der interferierenden und die Anzahl der dabei zur Auslöschung kommenden Wellen, so daß die Farbe allmählich in das Weiß höherer Ordnung übergeht.

Die Lichtintensität ist nun nicht für alle Punkte eines Ringes dieselbe. Betrachten wir den Fall des gekreuzten Polarisationsapparats, so ist nämlich, wie wir früher schon zeigten, die Intensität am größten dort, wo der Hauptschnitt (d. i. also die durch die betreffende Wellennormale und die optische Achse gelegte Ebene) einen Winkel von 45° mit den beiden Hauptebenen des Apparats einschließt. Die Ringe erscheinen daher nur in den entsprechenden Punkten im Maximum der Helligkeit und werden von hier gegen die Richtung der Hauptebenen zu lichtschwächer. Fällt für eine Welle schließlich der Hauptschnitt mit der Hauptebene des Polarisators zusammen oder steht er auf dieser senkrecht, so kommt jeweils nur die extraordinäre bezw. ordinäre Schwingung im Kristall zustande, die aber beide vom Analysator zurückgehalten werden, da sie senkrecht zu seiner Hauptebene stehen. Alle Wellen, deren Schwingungsrichtungen parallel oder senkrecht zu den Hauptebenen des Polarisationsapparats stehen, fehlen also im Gesichtsfeld, und zwar gilt dies in gleicher Weise von allen Lichtsorten. Das Gesichtsfeld ist also von zwei aufeinander senkrecht stehenden schwarzen Armen eines Kreuzes durchzogen, deren Lage jeweils die Richtung der Hauptebenen des Apparats angibt. Man bezeichnet solche geometrischen Orte aller Punkte gleicher Schwingungsrichtung als Kurven gleicher Schwingungsrichtung oder Isogyren. Das optische Gesamtbild besteht also aus zwei Kurvensystemen.

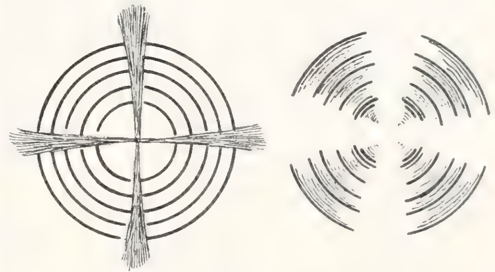


Fig. 12.

Zwischen parallelen Hauptebenen sind die Erscheinungen die komplementären. Die in den Komplementärfarben erscheinenden Ringe werden von einem hellen Kreuz durchsetzt. Die beigezeichneten Figuren zeigen diese Fälle für monochromatisches Licht.

Nach der von Airy gegebenen quantitativen Untersuchung findet sich ganz allgemein für die aus dem Analysator austretende Intensität der Ausdruck (vgl. A. Becker Kristalloptik S. 101)

$$J = \frac{a^2}{2}\left\{1 + \cos 2\varphi \cos 2(\varphi - \varkappa) + \cos \frac{2\pi}{\lambda}\,\Theta \; \sin 2\varphi \,.\, \sin 2\,(\varphi - \varkappa)\right\},$$

wo φ der Winkel eines betrachteten Hauptschnitts gegen die Hauptebene des Polarisators, $\varkappa$ der Winkel zwischen den beiden Hauptebenen des Apparats ist und Θ den Gangunterschied der interferierenden Wellen darstellt. Derselbe ist

$$\Theta = \frac{d}{v_0}\left\{\sqrt{1 - v_0^2 \sin^2 i} - \sqrt{1 - v_e^2 \sin^2 i}\right\},$$

wenn i der Einfallswinkel der betrachteten Wellennormalen und v_0 und v_e die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden interferierenden Wellen (die Lichtgeschwindigkeit c = 1 gesetzt) sind. Für kleine Werte von i läßt sich auch schreiben

$$\Theta = d\,\frac{v_e^2 - v_0^2}{2\,v_0}\,.\,i^2.$$

Die Abhängigkeit der Intensität von den zwei Variablen Θ und φ zeigt an, daß das Gesichtsfeld mit zwei Arten von Kurven bedeckt sein wird, mit solchen, die nur vom Gangunterschied Θ abhängen, und mit solchen, die von der Schwingungsrichtung φ abhängig sind.

Für gekreuzte Hauptebenen, also $\varkappa = 90^0$, wird

$$J = \frac{a^2}{2}\left\{\sin^2 2\varphi - \cos\frac{2\pi}{\lambda}\,\Theta . \sin^2 2\varphi\right\}.$$

Das Gesichtsfeld wird dunkel:

α) für $\varphi = 0^0, 90^0, 180^0$ usw. unabhängig von dem Wert von Θ. Es ist dies die analytische Darstellung der Isogyren.

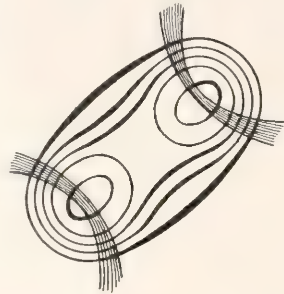
β) für $i^2 = 0, \frac{2v_0\lambda}{d(v_e^2 - v_0^2)}, \frac{4v_0\lambda}{d(v_e^2 - v_0^2)} \ldots$

Dies sind Gleichungen von Kreisen, die die Kurven gleichen Gangunterschieds darstellen. Ihre Radien sind, da sie dem Einfallswinkel i proportional gesetzt werden können, um so größer, je größer die Wellenlänge und je kleiner die Dicke der Platte und ihre Doppelbrechung. Die Radien aufeinanderfolgender Ringe verhalten sich wie $\sqrt{0} : \sqrt{2} : \sqrt{4} \ldots$

3b) **Das Interferenzbild optisch zweiachsiger Kristalle, die senkrecht zu einer Mittellinie geschnitten sind.** Die komplizierten Erscheinungen, welche zweiachsige Kristalle im konvergenten Licht zeigen, wurden von Brewster (1844) entdeckt und von J. Herschel zuerst näher untersucht.

Wird eine senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittene Kristallplatte in den gekreuzten Polarisationsapparat gebracht, so zeigen sich im weißen Licht um zwei Zentren gruppiert schöne Farbenringe und außerdem dunkle Aeste, deren Form und Intensität ebenso wie die Farbe der Kurven bei der Drehung der Kristallplatte variiert. Es sind dies wieder zwei Kurvensysteme, nämlich die Kurven gleichen Gangunterschieds oder isochromatischen Kurven und die Isogyren. Nach den Messungen von Herschel sind die ersteren Kurven, für welche das Produkt der Leitstrahlen eines Peripheriepunktes nach den beiden Brennpunkten konstant ist und die als Cassinische Kurven bezeichnet werden. Ihre Gestalt kann die zweier getrennter Ovale oder einer Lemniskate sein. Die beiden Brennpunkte sind die Fußpunkte der die Kristalloberfläche treffenden optischen Achsen. Da alle Wellen, welche den Kristall in der Richtung der optischen Achsen durchlaufen, keine Doppelbrechung erleiden, so erscheinen diese Fußpunkte im gekreuzten Polarisationsapparat im allgemeinen dunkel.

Für den Fall, daß die Verbindungslinie der beiden Achsenpunkte mit einer Hauptebene zusammenfällt, bestehen die Kurven gleicher Schwingungsrichtung aus zwei aufeinander senkrechten dunklen Aesten, die in den Hauptebenen des Apparats liegen. Dreht man die Kristallplatte in ihrer Ebene, so trennen sich die beiden Aeste im Kreuzpunkt und gehen in Hyperbeln über, deren



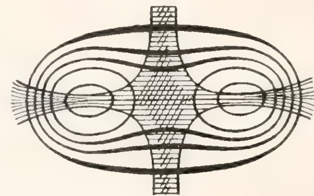


Fig. 13.

Scheiteln in den Fußpunkten der optischen Achsen liegen. Im parallelen Polarisationsapparat gehen die Farbenerscheinungen in die komplementären über, und die Isogyren werden weiß.

Eine theoretische Beschreibung der Kurvensysteme gab zuerst Neumann und später unter vereinfachenden Annahmen Lommel.

Sind u_1 und u_2 die Abstände eines beliebigen Punktes der Plattenoberfläche von den beiden Fußpunkten der optischen Achsen, so ergibt sich der Gangunterschied der beiden interferierenden Strahlen für diesen Punkt zu

$$\Theta = \left\{\frac{d}{\lambda}\sqrt{\frac{(c^2 - a^2)\,(c^2 - b^2)}{c^2(a + b)}}\right\} . u_1 . u_2,$$

wo a, b, c die 3 Hauptlichtgeschwindigkeiten im Kristall, bezogen auf die Lichtgeschwindigkeit c = 1, bezeichnen. Es ist dies für jede Wellenlänge die Gleichung einer Cassinischen Kurve.

Für die Kurven gleicher Schwingungsrichtung findet sich der analytische Ausdruck

$$x^2 - y^2 - 2\,xy \operatorname{cotg} 2\varepsilon = d^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\Omega}{2},$$

in dem ε der Winkel einer betrachteten Schwingungsrichtung im Punkte [xy] gegen die Ebene

der optischen Achsen und Ω der Winkel zwischen den beiden optischen Achsen ist. Es stellt dies für $\varepsilon = 45^0$ gleichseitige Hyperbeln dar, welche durch die Fußpunkte der optischen Achsen ($y = 0$ und $x = d\operatorname{tg}\frac{\Omega}{2}$) hindurchgehen und für $2\varepsilon = 0$ in zwei rechtwinklig aufeinander stehende Geraden $x.y = 0$ übergehen.

3c) Dispersion der Achsenbilder zweiachsiger Kristalle. Während bei optisch einachsigen Kristallen die optisch ausgezeichneten Richtungen für alle Wellenlängen dieselben sind, da sie gleichzeitig immer kristallographisch ausgezeichnete Richtungen darstellen, variiert in zweiachsigen Kristallen eine optisch ausgezeichnete Richtung mit der Lichtsorte in all den Fällen, in denen sie nicht gleichzeitig eine kristallographisch ausgezeichnete Richtung ist. Das im weißen Licht beobachtbare Interferenzbild ist daher nicht immer als eine einfache Uebereinanderlagerung gleichorientierter Interferenzbilder der einzelnen Lichtsorten aufzufassen, sondern es kann gleichzeitig eine Variation der Orientierung der einzelnen homogenen Interferenzbilder mit der Lichtsorte enthalten, die als Dispersion der betreffenden ausgezeichneten Richtung bezeichnet wird.

α) Dispersion der optischen Achsen. Die Lage der optischen Achsen fällt niemals mit kristallographischen Symmetrieachsen zusammen, sie ist daher mit der Farbe variabel, und zwar gilt dies für alle optisch zweiachsigen Kristalle.

Es sei z. B. der optische Achsenwinkel für rote Strahlen kleiner als für violette.

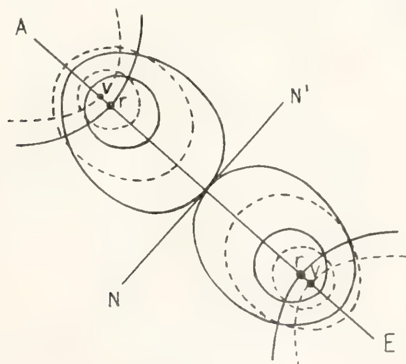


Fig. 14.

Dann stellen r und v (Fig. 14) die Fußpunkte der optischen Achsen für die beiden Strahlensorten dar. Dann müssen auch die Lemniskaten der einzelnen Farben, weil sie symmetrisch um ihre Brennpunkte gelagert sind, gegeneinander verschoben sein; die dunklen Stellen für rotes Licht sind also, wie die ausgezogenen Kurven zeigen, gegen die Mitte des Sehfeldes verschoben, die dunklen Stellen für violettes Licht sind nach außen gerückt, wie es die punktierten Kurven andeuten. Verfolgt man daher das Farbenbild von der Mitte des Gesichtsfelds aus in der Richtung der Verbindungsgeraden der optischen Achsenzentren, so zeigt sich eine vollständige Symmetrie der Erscheinung in bezug auf die Gerade NN'. Die gegen die Mitte zugekehrten Seiten der Ringe aber zeigen eine andere Färbung als die nach außen gerichteten Seiten. Da in unserem Falle die dunklen Kurven für Rot nach der Mitte hin verschoben sind, so wird dort das Rot ausgelöscht und ein blauer Ton vorherrschen, während die nach außen gekehrten Ränder einen vorherrschend roten Ton aufweisen werden. Am deutlichsten ist die Erscheinung an den ersten Ringen um die Achsenzentren, und sie ist um so besser ausgeprägt, je stärker die Dispersion der Achsen ist, kann andererseits aber auch bei sehr starker Dispersion zu einem vollständigen Verschwinden der Lemniskatenfigur führen, weil sich dann die einzelnen isochromatischen Kurven in mannigfaltigster Weise durchkreuzen. Beispiele hierfür sind der Titanit, Salpeter und Seignettesalz, deren (scheinbare) optische Achsenwinkel für Rot, Gelb und Violett die folgenden sind:

Titanit	$\Omega_r = 55^0$	$\Omega_g = 30^0$
Salpeter	$\Omega_r = 6^0 11'$	$\Omega_v = 10^0 22'$
Seignettesalz	$\Omega_r = 62^0$	$\Omega_v = 46^0$.

Eine Analyse der hierbei auftretenden Erscheinung wird durch Benutzung homogener Farbgläser zur Beobachtung des Interferenzbildes möglich.

Das im Gesichtsfeld erscheinende schwarze Kreuz der Isogyren zeigt keine Veränderung. Dreht man aber die Kristallplatte in die 45^0-Stellung, so daß die beiden Hyperbeläste auftreten, so zeigen die Scheitel derselben ähnliche Farbenunterschiede wie oben die Lemniskaten. Ohne Dispersion der optischen Achsen würden die Hyperbeln für alle Farben durch die fest bestimmten optischen Achsenpunkte gehen und dort im gekreuzten Apparat vollständig dunkel sein. Liegen aber die Achsenpunkte für die einzelnen Farben an verschiedener Stelle, so müssen auch die hindurchgehenden Hyperbeln gegeneinander verschoben sein. Die Hyperbeläste erhalten infolgedessen Farbensäume, welche im betrachteten Fall unserer Figur am konvexen Rand ins Violette, am konkaven ins Rote gehen. Die Reihenfolge der Färbung stimmt also mit derjenigen der Lemniskaten überein. Diese Reihenfolge kann für die verschiedenen Kristalle eine verschiedene sein; sie gibt direkt den Sinn der Dispersion an. Ist der Winkel der optischen Achsen für die roten Strahlen kleiner als

für die violetten, so erscheinen die Innensäume blau, im anderen Falle rot. Ein Beispiel für den ersten Fall ist, wie wir sahen, der Salpeter, für den zweiten Topas, Titanit.

β) Geneigte Dispersion. Ist die Dispersion für die beiden optischen Achsen verschieden groß, so rückt auch die Mittellinie von ihrer Stelle; man hat in diesem Falle eine Dispersion der Mittellinien, die als geneigte Dispersion bezeichnet wird, weil hierbei die Symmetrie zur Sehrichtung verloren geht. Dieser Fall kann nur eintreten, wenn keine der beiden Mittellinien mit einer kristallographischen Symmetrieachse zusammenfällt. Es fällt aber dann noch die optische Normale in eine Symmetrieachse, so daß die Lage der optischen Achsenebene unverändert bleibt.

Es kann im gegenwärtigen Fall nicht nur die Größe, sondern auch der Sinn der Dispersion beider Achsen variieren, so daß die Farbenbilder zu beiden Seiten von NN′ (Fig. 15) völlig verschieden sein können.

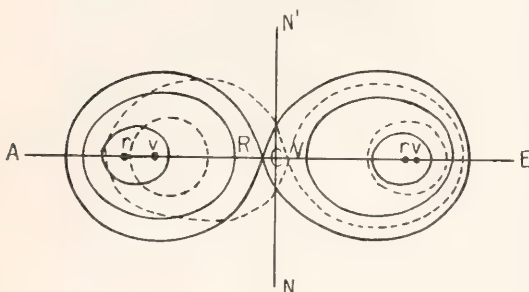


Fig. 15.

In der Figur sind die optischen Achsenzentren für rote und violette Strahlen wieder mit r und v, die Fußpunkte der ersten Mittellinie für dieselben Strahlen mit R und V bezeichnet. Der Sinn der Dispersion läßt sich, wenn diese nicht sehr groß ist, wieder aus der Reihenfolge der Farbenkurven entnehmen. In unserem Falle würde die linke Seite von der Mitte aus violett, die rechte rot erscheinen.

Eine leichtere Deutung lassen die Säume der Hyperbeln zu. Da die Achsenpunkte beiderseits verschieden weit voneinander entfernt sind, so sind auch die Scheiteln der Hyperbeln verschieden breit und außerdem ungleich gefärbt. Der rechte Hyperbelast ist in unserem Beispiel viel schärfer begrenzt; er zeigt in der Mitte dunkel, während sein konvexer Rand violett, sein konkaver rot gesäumt ist.

γ) Horizontale Dispersion. Steht die optische Achsenebene auf der Symmetrieebene des Kristalls senkrecht, und fällt die zweite Mittellinie mit der Symmetrieachse zusammen, so bleibt deren Lage für alle Wellenlängen dieselbe. Die Ebene der optischen Achsen kann sich aber für die einzelnen Lichtsorten um sie drehen, und es kann gleichzeitig Dispersion der Achsen eintreten. Eine senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittene Platte zeigt dann etwa das in Figur 16 gegebene Bild. Die

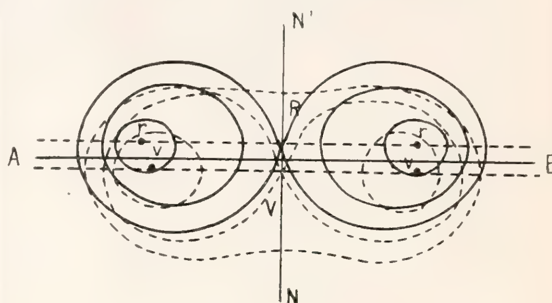


Fig. 16.

Farbenerscheinung ist in bezug auf die Gerade NN′ symmetrisch, dagegen nicht in bezug auf die Richtung AE. Der Sinn der Dispersion ist aus der Farbenfolge in der Richtung NN′ zu entnehmen. In unserem Beispiel würden sich die Farben oben von Rot nach Violett, nach unten von Violett nach Rot folgen.

δ) Gekreuzte Dispersion. Steht die Ebene der optischen Achsen auf der Symmetrieebene senkrecht, und fällt die erste Mittellinie in die Richtung der Symmetrieachse, so ist ihr Fußpunkt für alle Farben derselbe. Dagegen kann sich die optische Achsenebene für die einzelnen Farben um sie als Achse drehen, wie Figur 17

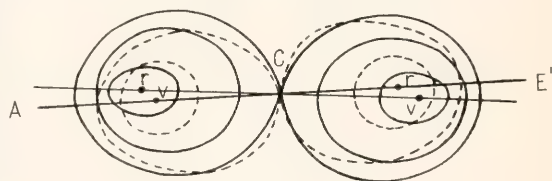


Fig. 17.

zeigt. Dann sind die Erscheinungen rechts oberhalb und links unterhalb der Achsenebene AE dieselben, die Symmetrie in bezug auf jede durch das Farbenbild mögliche Gerade ist aber verloren. Die Erscheinung ist zuerst von Herschel und Nörremberg am Borax beobachtet worden.

ε) Dispersion aller optischen Richtungen. Besitzt ein Kristall keine Symmetrieachse, so ist die Lage jeder optisch ausgezeichneten Richtung mit der Farbe variabel, und das Farbenbild verliert jede Symmetrie (Fig. 18).

Die Kristalle des rhombischen Systems besitzen nur eine Dispersion der optischen Achsen, da die beiden Mittellinien

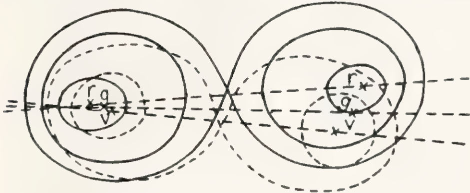


Fig. 18.

und die optische Normale in die Richtung von kristallographischen Symmetrieachsen fallen und daher unveränderlich sind.

Die Kristalle des monoklinen Systems zeigen entweder geneigte oder horizontale oder gekreuzte Dispersion — jeweils zusammen mit der Dispersion der optischen Achsen — weil sie nur eine einzige Symmetrieachse besitzen, die entweder mit der ersten oder zweiten Mittellinie oder mit der optischen Normalen zusammenfällt.

Die Kristalle des triklinen Systems besitzen Dispersion aller optischen Richtungen, da hier jede Symmetrieachse fehlt.

Die Beobachtung des Achsenbildes senkrecht zu einer Mittellinie geschnittener Kristallplatten im konvergenten Licht gibt hiernach die Möglichkeit, das Kristallsystem des betreffenden zweiachsigen Kristalls festzulegen.

3d) Kombination einer senkrecht zur Achsenebene geschnittenen Kristallplatte mit einer $\frac{\lambda}{4}$-Platte. Charakter der Doppelbrechung. Unter einer $\lambda/_4$-Platte ist ein Kristallblättchen zu verstehen, welches den beiden es durchsetzenden Wellen des angewandten homogenen Lichts einen Gangunterschied von $\lambda/_4$ erteilt. Dasselbe wird im allgemeinen aus Glimmer hergestellt. Derselbe ist zweiachsig negativ, d. h. seine größte Elastizitätsachse halbiert den spitzen Winkel der optischen Achsen. Fast genau senkrecht zu dieser Richtung ist er am vollkommensten spaltbar. Die Spaltstücke enthalten dann die Schwingungsrichtungen der mittleren und kleinsten Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Schneidet man die begrenzenden Kanten so, daß die Längsrichtung des Blättchens der Richtung der langsamsten Schwingung, die in die optische Achsenebene fällt, parallel geht, die Querrichtung darauf senkrecht steht, so geben diese Richtungen direkt die Schwingungsrichtungen der parallel der ersten Mittellinie einfallenden Strahlen.

α) Optisch einachsige Kristalle. Wird eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Kristallplatte, die im konvergenten Licht die früher betrachteten beiden Kurvensysteme zeigt, derart mit einer $\lambda/_4$-Glimmerplatte kombiniert, daß ihre Längsrichtung im gekreuzten Polarisationsapparat den Winkel der Kreuzesarme halbiert, so verschwinden die dunklen Arme, und die Ringe sind in aneinander grenzenden Quadranten gegeneinander verschoben, wie es beistehende Figuren zeigen. Und zwar treten dieselben Erscheinungen, die bei optisch positiven Platten (vgl. A 3b) im ersten und dritten Quadranten wahrgenommen werden, bei optisch negativen

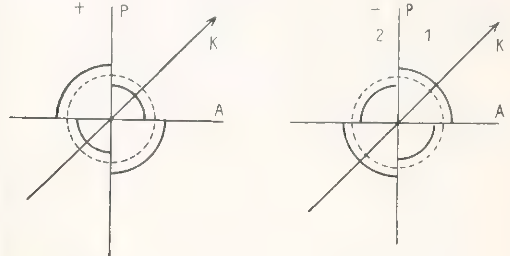


Fig. 19.

Platten im zweiten und vierten Quadranten auf. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, aus dem Sinn der Verschiebung den Charakter der Doppelbrechung festzustellen.

Zur Deutung werde eine Kalkspatplatte, d. i. ein negativer Kristall, vorausgesetzt, der in homogenem Licht beobachtet werde. Wie bekannt, liegt im gekreuzten Apparat der erste schwarze Ring gerade an der Stelle, wo der Gangunterschied der beiden doppelt gebrochenen Strahlen eine ganze Wellenlänge beträgt; sie ist punktiert gezeichnet. Dieser Gangunterschied kommt dadurch zustande, daß der stärker gebrochene ordinäre Strahl, der senkrecht zum Hauptschnitt schwingt, um eine Wellenlänge gegenüber dem schneller sich fortpflanzenden extraordinären Strahl, der im Hauptschnitt schwingt, zurückbleibt. Treten die beiden Wellen jetzt in den Glimmer ein, so erfährt die extraordinäre in dem seiner Längsrichtung parallelen Hauptschnitt eine Verzögerung um $\lambda/_4$, in dem dazu senkrechten Hauptschnitt aber eine Beschleunigung um $\lambda/_4$. Denn im ersten Fall erfolgt die extraordinäre Schwingung parallel zur Schwingungsrichtung der kleinsten, im zweiten Fall parallel zur Schwingungsrichtung der größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Glimmer. An der Stelle des punktierten Kreises ist also jetzt der Gangunterschied im ersten und dritten Quadranten nur $^3/_4\ \lambda$, im zweiten und vierten Quadranten schon $^5/_4\ \lambda$, so daß die Stellen, wo mit dem Glimmer der Gangunterschied wieder λ beträgt, wo also jetzt die dunklen Ringe auftreten, im ersten und dritten Quadranten um einen Viertel-Ringabstand nach außen, im zweiten und vierten Quadranten um ebensoviel nach innen verschoben sind. In zwei nebeneinander liegenden Quadranten stehen also die dunklen Ringe um eine halbe Ringbreite voneinander ab.

Die Mitte des Gesichtsfeldes wird hell, weil dort elliptisch polarisiertes Licht auftritt, das vom Analysator unverändert durchgelassen wird. An einer Stelle aber, wo vorher beide Wellen um $\lambda/_4$ voneinander abweichen, tritt jetzt ein dunkler Fleck auf, weil hier die Beschleunigung

der extraordinären Welle im Kalkspat durch die gleichgroße Verzögerung im Glimmer gerade aufgehoben wird, so daß der Gangunterschied verschwindet. Wir haben danach bei optisch negativen Kristallen im ersten und dritten Quadranten einen dunklen Fleck mit Erweiterung der Ringe, im zweiten und vierten Quadranten eine Verengerung der Ringe. Daß die Erscheinung bei positiven Kristallen um 90° verschoben ist, bedarf wohl keiner näheren Begründung.

β) Optisch zweiachsige Kristalle. Der Einfluß der Kombination des $\lambda/_4$-Glimmerblättchens ist hier ein ganz entsprechender. Ist eine Kristallplatte senkrecht zur ersten Mittellinie geschnitten, so erweitern sich die Ringe bei positiven Kristallen in denjenigen Quadranten, durch welche die Längsrichtung des Glimmers nicht geht, bei negativen Kristallen dagegen in denjenigen Quadranten, durch welche die Längsrichtung des Glimmers geht.

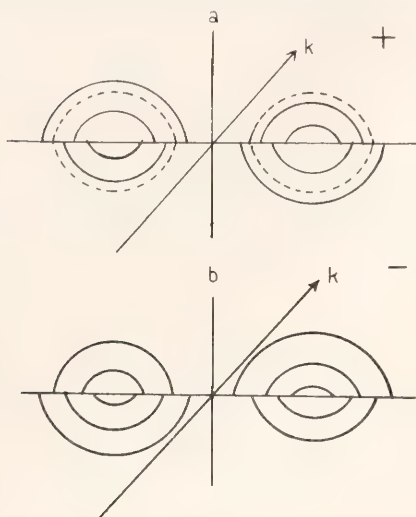


Fig. 20.

C. Absorbierende Kristalle.

Die Fortpflanzung ebener Wellen ist streng genommen in jedem durchstrahlten Körper mit einer Schwächung ihrer Intensität verbunden, die mit der zurückgelegten Wegstrecke wächst. Die Beobachtung zeigt, daß diese Schwächung auf gleichen Weglängen der jeweils eintretenden Intensität proportional ist, oder daß die Intensität nach einer geometrischen Progression abnimmt, wenn der zurückgelegte Weg nach einer arithmetischen wächst. Die Lichtbewegung wird dementsprechend dargestellt durch

$$s = a_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda}\varkappa . x} \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

wo jetzt die Amplitude $A = a_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda}\varkappa . x}$ nach Maßgabe des Absorptionsindex $\varkappa$ mit der Wegstrecke x in geometrischer Progression abnimmt.

Ist diese Abnahme im sichtbaren Gebiet nur wenig merklich, so nennt man den Körper durchsichtig, ist sie so groß, daß schon nach Zurücklegung einer sehr kleinen Strecke die Lichtenergie aufgezehrt ist, so nennt man ihn undurchsichtig. Wenn die Absorption eines Körpers nur wenig abhängt von der Wellenlänge des Lichts, so werden sich die den Körper verlassenden Lichtsorten wieder nahe zu Weiß vereinigen; man nennt den Körper dann farblos. Ist dagegen die Absorption von der Wellenlänge merklich abhängig, so zeigt das durchgelassene Licht eine von Weiß verschiedene Mischfarbe; der Körper heißt farbig. Rührt die Färbung von seiner stofflichen Natur her, so nennt man ihn eigenfarbig oder idiochromatisch, ist sie die Folge der Beimischung fremdartiger Bestandteile, so nennt man ihn fremdfarbig oder allochromatisch. Zu ersteren gehören beispielsweise die Chrom- und Kupfersalze, zu letzteren der Rauchquarz, Flußspat, Cordierit.

1. Pleochroismus. Bei regulär kristallisierenden Körpern ist ebenso wie bei amorphen Körpern die Größe der Absorption jeder Wellenlänge von der Fortpflanzungsrichtung des Lichts unabhängig. Die Farbe des Kristalls ist daher nach allen Richtungen dieselbe, in denen das Licht gleiche Dicken der Substanz durchsetzt hat.

Bei doppelbrechenden Kristallen ist dies nicht mehr der Fall. Diese lassen, wie Arago gefunden hat, meist schon für das bloße Auge eine Abhängigkeit der Farbe des durchgelassenen Lichts von der Fortpflanzungsrichtung erkennen, und zwar auch dann, wenn gleiche Wege vom Licht im Kristall durchlaufen werden. Man bezeichnet die Erscheinung als Pleochroismus. Da in diesen Kristallen, wie bekannt, auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts von der Richtung abhängt, so ist von vornherein ein Zusammenhang der Größe der Absorption mit der Größe der Geschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen zu vermuten. Die Beobachtung zeigt tatsächlich, daß für die Absorption ebenso wie für die Geschwindigkeit einer Welle lediglich die Orientierung ihrer Schwingungsrichtung im Kristall maßgebend ist. Es ist dementsprechend die Absorption der beiden durch Doppelbrechung in einem Kristall hervorgerufenen Wellen im allgemeinen eine merklich verschiedene. In den meisten Fällen gilt die von Babinet ausgesprochene Regel, daß derjenige Lichtstrahl am stärksten absorbiert wird, welcher sich am langsamsten fortpflanzt. Es gibt aber auch Kristalle, bei denen das Gegenteil der Fall ist, so z. B. bei Rutil im Rot und

Gelb, bei Pennin im Grün und Blau, bei Dioptas im Gelb und Blau. Gelbe Berylle absorbieren den ordinären Strahl stärker, blaue den extraordinären, und beim optisch negativen Vesuvian ist für blaues Licht das extraordinäre Bild heller, für grüne sind beide gleichhell, für Gelb und Rot ist das ordinäre heller.

Die im natürlichen durchfallenden Licht beobachtete Farbe setzt sich dann aus den verschiedenen Farben der beiden Wellen zusammen. Man kann diese den Einzelwellen zugehörigen Farben nacheinander beobachten, indem man die eine oder andere der beiden Wellen durch einen vor der Kristallplatte eingeschalteten drehbaren Polarisator abwechselnd zum Verschwinden bringt, oder indem man bei feststehendem Polarisator die Kristallplatte in ihrer Ebene dreht; tritt dabei ein Helligkeits- oder Farbenwechsel auf, so ist sie pleochroitisch. In dieser Weise lassen sich die Mineralien in Gesteinsdünnschliffen auf Pleochroismus prüfen.

Man kann aber auch die Farben beider Wellen getrennt nebeneinander beobachten mit Hilfe des von Haidinger (1845) angegebenen Dichroskops. Dasselbe besteht aus einem langen Kalkspatspaltungsstück, das in eine Hülse eingeschlossen ist, die vorn eine kleine quadratische Oeffnung für den Eintritt des Lichts und hinten eine auf die Oeffnung eingestellte Lupe besitzt. Infolge der Doppelbrechung des Kalkspats nimmt das Auge zwei nebeneinander liegende Bilder der Oeffnung wahr, die dem ordinären bezw. extraordinären Strahl zugehören. Blickt man mit diesem Instrument nach einer gewöhnlichen Lichtquelle, so erscheinen beide Bilder gleichhell und gleichgefärbt. Durchsetzt das Licht aber vor Eintritt in das Dichroskop einen pleochroitischen Kristall, so erscheinen die beiden Bilder in gewissen Stellungen des Kristalls verschieden gefärbt. Der größte Farbenkontrast tritt dann ein, wenn der Hauptschnitt des Kalkspats mit der Schwingungsrichtung der einen oder anderen der beiden Wellen im Kristall zusammenfällt; das ordinäre und extraordinäre Bild zeigt dann getrennt die Farbe jeder einzelnen Welle. Beim Drehen des Kristalls in seiner Ebene vermindert sich der Farbenkontrast, und er verschwindet vollständig, wenn die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen im untersuchten Kristall mit dem Hauptschnitt des Kalkspats Winkel von 45° bilden. In diesem Fall empfängt jedes der beiden Bilder gleiche Komponenten beider untersuchten Wellen.

Man kann sich von den Absorptionsverhältnissen durch geometrische Veranschaulichung in analoger Weise Rechenschaft geben, wie dies mit Hilfe der Fresnelschen Gesetze für die Normalenbewegung in nicht absorbierenden Kristallen möglich war. Werden von einem Punkte im Innern des Kristalls nach allen Richtungen die entsprechenden Werte des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ (Produkt von Brechungs- und Absorptionsindex) aufgetragen, so resultiert eine zweischalige Absorptionsfläche, deren Orientierung im Kristall ebenfalls durch die Symmetrieverhältnisse bestimmt ist. Sie ist für alle Kristalle des hexagonalen und tetragonalen Systems eine Rotationsfläche, deren Hauptachsen mit den kristallographischen Achsen und dementsprechend auch mit den Hauptachsen der Normalenfläche zusammen. Die Symmetrieverhältnisse lassen hier im wesentlichen zwei verschiedene Färbungen auftreten, weshalb man die absorbierenden optisch-einachsigen Kristalle auch als dichroitisch bezeichnet hat. Die optisch-zweiachsigen Kristalle weisen demgegenüber drei aufeinander senkrechte Richtungen auf, in welchen sie wesentlich verschiedene Farbe zeigen, weshalb sie auch als trichroitisch bezeichnet wurden. Im rhombischen System fallen die Hauptachsen der Absorptionsfläche noch sämtlich mit den kristallographischen Achsen zusammen, bei monoklinen Kristallen trifft eine Koinzidenz nur noch für die durch die einzige kristallographische Symmetrieachse gegebene Richtung zu, während die beiden anderen Absorptionshauptachsen ebenso wie alle Absorptionshauptachsen trikliner Kristalle gegen die Hauptachsen der entsprechenden Normalenflächen geneigt sind.

Was die Schwingungsform bei absorbierenden Kristallen betrifft, so zeigt sich, daß in optisch-einachsigen Kristallen die Schwingungen homogener ebener Wellen bei beliebig starker ebenso wie bei fehlender Absorption linear und parallel bzw. normal zum Hauptschnitt sind. In optisch-zweiachsigen absorbierenden Kristallen dagegen schwingen die beiden sich in gleicher Richtung fortpflanzenden Wellen im allgemeinen transversal in gleichsinnig durchlaufenen ähnlichen Ellipsen mit gekreuzt zueinander liegenden großen Achsen. Die Elliptizität verschwindet nur bei rhombischen Kristallen für alle in einer der drei Symmetrieebenen liegenden Wellennormalen. Die Schwingungsellipsen sind im übrigen um so gestreckter, und ihre Längsachsen haben um so mehr diejenigen Lagen, welche die linearen Schwingungen bei fehlender Absorption besitzen würden, je geringer die Absorption ist.

Von optisch-einachsigen Kristallen besitzt besonders stark ausgesprochenen Pleochroismus der Turmalin, der schon in geringer Dicke den ordinären Strahl sehr stark (und zwar nach allen Richtungen gleichstark) absorbiert, den extraordinären dagegen um so weniger, je mehr seine Fortpflanzungsrichtung gegen die Hauptachse geneigt ist. Eine zu letzterer parallele Turmalinplatte läßt daher schon in geringer Dicke praktisch nur den extraordinären Strahl durch und kann infolgedessen, wie bekannt, als Polarisator benutzt werden. Sehr stark dichroitisch ist auch der Pennin, ein hexagonal-rhomboedrisch kri-

stallisierendes Silikat, der in Richtung seiner Hauptachse betrachtet blaugrün, senkrecht dazu braunrot erscheint.

Wird ein solcher Kristall mit der dichroskopischen Lupe betrachtet, so erscheinen die beiden Bilder in Richtung der Achse gleichgefärbt. Man nennt diese Färbung, weil sie auf der Endfläche oder Basis des Kristalls erscheint, Farbe der Basis. In der Richtung senkrecht zur optischen Achse sind die beiden Bilder verschieden gefärbt. Und zwar zeigt das eine, ordinäre, wieder die Farbe der Basis, das andere Bild aber, das von Strahlen herrührt, die parallel der Achse schwingen, die sogenannte Farbe der Achse. Mit der Neigung der Schwingungsrichtung gegen die Achse geht die Farbe des außerordentlichen Bildes allmählich in diejenige des ordentlichen über, während das ordentliche Bild nach allen Richtungen das gleiche bleibt. Die mit bloßem Auge beobachtbare Flächenfarbe ist dann jeweils die Kombination der ordentlichen und außerordentlichen Farbe.

In optischzweiachsigen pleochroitischen Kristallen sind im allgemeinen, wie bereits erwähnt, drei verschiedene Farben zu unterscheiden, die sich in den drei ausgezeichneten Richtungen mit dem Dichroskop als Farben der Achse isolieren lassen und die, zu je zweien gemischt, jeweils die direkt beobachtbare Flächenfarbe liefern. So zeigt der rhombisch kristallisierende Diaspor in Platten, die den 3 Symmetrieebenen parallel sind, die drei Farbentöne: pflaumenblau, violett und spargelgrün, die durch Mischung von je zwei der im Dichroskop erscheinenden Achsenfarben: himmelblau, weingelb und violett entstanden sind.

Es ist gelungen, Pleochroismus auch im Gebiete langer, ultraroter Wellen, z. B. bei Quarz, Baryt, Gips u. a.; und ebenso im Gebiete ultravioletter Wellen, z. B. bei Turmalin, Axinit u. a., nachzuweisen.

Künstlicher Pleochroismus. Eine wesentliche Bedingung für das Auftreten von Pleochroismus ist Doppelbrechung und Färbung des Kristalls. Ein jeder Kristall, der beiden Bedingungen genügt, ist pleochroitisch. Man kann hiernach Pleochroismus auch künstlich erzeugen, indem man entweder einen doppelbrechenden Kristall färbt oder einen gefärbten Kristall doppelbrechend macht. Das erstere wurde beispielsweise von Sénarmont in der Weise erreicht, daß er Kristalle einer an sich farblosen Substanz (Strontiumnitrat) aus einer mit Campêcheholz gefärbten Lösung sich bilden ließ. Rosenbusch wiederholte diese Versuche erfolgreich mit Fuchsin als Lösungsmittel. Auf dem zweiten Wege gelang es Brewster, chrysaminsaures Kali durch Aufpolieren auf Glas pleochroitisch zu machen.

2. Reflexion an der Oberfläche absorbierender Kristalle. Oberflächenfarbe, Glanz, Schiller. Fällt eine Lichtwelle auf die Trennungsfläche zweier Medien, so wird ein von den optischen Eigenschaften dieser Medien, der Schwingungsweise des Lichts und der Richtung des Einfalls abhängiger Bruchteil ihrer Intensität reflektiert. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Intensität des reflektierten Lichts (während wir bezüglich der verschiedenartigen Verhältnisse der Schwingungsweise auf die eingehenden Darstellungen in den am Schlusse genannten Werken verweisen), so gilt folgendes:

Fällt linear polarisiertes, senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht (dessen Intensität als Einheit genommen sei) auf einen isotropen durchsichtigen Kristall, so besitzt die Intensität des ebenfalls senkrecht zur Einfallsebene schwingenden reflektierten Strahls den Wert

$$R_s = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)},$$

wo i = Inzidenzwinkel, r = Brechungswinkel.

Für linear polarisiertes Licht, das in der Einfallsebene schwingt, ergibt sich der Wert

$$R_p = \frac{\mathrm{tg}^2(i-r)}{\mathrm{tg}^2(i+r)}.$$

Fällt natürliches Licht auf den Kristall, so kann man es sich bestehend denken aus zwei gleichen Teilen senkrecht gegeneinander polarisierter Strahlen, von denen der eine in der Einfallsebene, der andere senkrecht dazu schwingt. Die Intensität des reflektierten Lichts wird in diesem Fall

$$R = \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{tg}^2(i-r)}{\mathrm{tg}^2(i+r)}$$

und geht bei senkrechter Inzidenz des Lichts in

$$R_{|} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

über.

Bei absorbierenden isotropen Medien tritt an die Stelle des Brechungsindex n der Ausdruck $n(1-i\varkappa)$, wo $i=\sqrt{-1}$ und $\varkappa$ der Absorptionsindex ist, so daß die reflektierte Intensität für den Fall normaler Inzidenz den Wert

$$R_{|} = \frac{1+n^2(1+\varkappa^2)-2n}{1+n^2(1+\varkappa^2)+2n}$$

annimmt.

Die Größe der Reflexion ist danach nicht nur abhängig von n, sondern auch von $\varkappa$, letzteres namentlich dann, wenn der Wert von $\varkappa$ gegen 1 nicht zu vernachlässigen ist. Dies trifft merklich allerdings erst zu bei Substanzen, die das Licht bereits in dünnen Schichten sehr stark absorbieren, wie es namentlich bei den Metallen[1]) der Fall

[1]) In manchen Fällen, wie bei gewissen Metalloxyden und Sulfiden, kann das metallische Reflexionsvermögen auch in der Hauptsache durch einen hohen Brechungsexponent bedingt sein.

ist. Das bei solchen Substanzen sehr stark gesteigerte Reflexionsvermögen ist die Ursache ihres auffallenden Oberflächenglanzes, der auch als Metallglanz bezeichnet wird.

Die Farbe des reflektierten Lichts, d. i. die Oberflächenfarbe der reflektierenden Substanz, beruht auf der Abhängigkeit des Brechungs- und Absorptionsindex von der Wellenlänge. Wird n weniger von der Wellenlänge beeinflußt als $\varkappa$, so ist das mit dem Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ wachsende Reflexionsvermögen hauptsächlich durch die Abhängigkeit des Absorptionsindex $\varkappa$ von der Wellenlänge bestimmt. Die Oberflächenfarbe wird daher in der durch unsere Voraussetzung gegebenen Annäherung der Farbe des durchgehenden Lichtes komplementär sein, da gerade das am stärksten absorbierte Licht am stärksten reflektiert wird.

Der obige Ausdruck für das Reflexionsvermögen bei normaler Inzidenz gilt auch für doppelbrechende absorbierende Kristalle, wenn das einfallende Licht parallel zu der Polarisationsrichtung einer der beiden sich im Kristall senkrecht zur Oberfläche fortpflanzenden Wellen polarisiert ist. Diesen beiden Polarisationsrichtungen entsprechen dann aber im allgemeinen verschiedene Werte von n und $\varkappa$. Namentlich bei den pleochroitischen Kristallen ist die Verschiedenheit des Absorptionsindex vielfach so groß, daß sie sich für Schwingungen der einen Richtung wie Metalle, für solche der anderen Richtung wie durchsichtige Körper verhalten werden. Fällt daher natürliches Licht auf die Oberfläche eines solchen Kristalls, so wird vorzugsweise nur die eine linear, und zwar parallel zur Polarisationsrichtung des stärker absorbierten Strahls polarisierte Komponente reflektiert. Die Kristalle zeigen daher, trotzdem sie für gewisse Lichtschwingungen gut durchlässig sein können, auf ihrer Oberfläche, oder doch auf gewissen Flächen, meist farbigen Metallglanz. Haidinger bezeichnete diese Erscheinung, die er an vielen Kristallen verfolgte, als Oberflächenschiller. Besonders schöne Beispiele von Kristallen mit Oberflächenfarben sind die zuerst von Haidinger untersuchten verschiedenen Platincyanüre. Die in prismatisch gestreckten, rhombischen oder monoklinen Formen kristallisierenden Verbindungen zeigen auf den Prismenflächen intensiv farbigen Metallglanz, der bei Baryumplatincyanür tiefblau, bei Yttriumplatincyanür grün, bei Lithium- und Kaliumplatincyanür hellblau ist, während die betreffenden Kristalle im durchgehenden Licht grün oder dunkelrot und orangegelb sind. Eine einfache Analyse der Erscheinung ermöglicht auch hier die dichroskopische Lupe, falls sie auf den reflektierten Strahl eingestellt wird.

Es sei in diesem Zusammenhang noch einer anderen Erscheinung Erwähnung getan, die ebenfalls als Schiller bezeichnet wird, ihrer Ursache nach aber mit dem oben besprochenen Oberflächenschiller nichts zu tun hat. Die Erscheinung besteht darin, daß manche Kristalle, etwa aus der Sehweite betrachtet, nach einer Richtung, die oft stark abweicht von der Richtung des an der Oberfläche reflektierten Lichts, einen bestimmten Glanz zeigen. Besonders ausgezeichnet hierin sind der Adular (Kalifeldspat), Labradorit und einige Quarzsorten. Der erstere ist farblos, zeigt aber bisweilen in bestimmter Richtung einen bläulichen Lichtschein und wird dann unter dem Namen Mondstein als Edelstein geschätzt. Der Labradorit zeigt in gewissen Richtungen sehr lebhaft schillernde Farben, besonders Blau und Grün.

Als Ursache der Erscheinung sind Inhomogenitäten im Kristallinnern anzusehen, die entweder durch sehr feine, die Kristallmasse durchziehende lamellare Absonderungen einer fremden Substanz oder der Kristallsubstanz selbst oder durch mikroskopische Poren herbeigeführt sind, die beispielsweise das bunte Farbenspiel des Opals hervorrufen. Je nach der Orientierung der lamellaren Bildungen können auch im reflektierten wie im durchgehenden Licht eigentümliche Lichtbilder auftreten, eine z. B. bei manchen Saphiren zu beobachtende Erscheinung, die als Asterismus bezeichnet wird.

D. Optische Kristallanalyse.

Die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften eines Kristalls von seiner kristallographischen Struktur gibt die Möglichkeit einer optischen Analyse der Mineralien.[1]) Am vorteilhaftesten hierfür ist im allgemeinen die Untersuchung der Interferenzerscheinungen, welche Dünnschliffe der betreffenden Mineralien im polarisierten Licht zeigen. Die Untersuchung hat dabei zunächst zu entscheiden, ob das betreffende Mineral einfach- oder doppelbrechend ist; dann ist die Zahl der optischen Achsen, das Kristallsystem und schließlich womöglich die Natur des Minerals selbst festzulegen. Wege hierzu sind gegeben in der Bestimmung des Charakters und der Stärke der Doppelbrechung, der Art und des Sinnes der Dispersion der Achsenbilder, der Größe der Achsenwinkel und der Hauptbrechungsexponenten. In besonderen Fällen kann noch die Untersuchung des reflektierten Lichtes (namentlich seiner Polarisationsverhältnisse) und etwaiger pleochroitischer Eigenschaften hinzutreten. Eine Erschwerung solcher Bestimmungen kann allerdings immer dann eintreten, wenn der Unter-

[1]) Die Erscheinungen der Zirkularpolarisation sollen hier ausgeschlossen bleiben; vgl. dazu den Artikel „Drehung der Polarisationsebene“.

suchung Mineralien unterliegen, deren Homogenität durch Einlagerungen, Zwillungsbildungen oder Spannungen merklich gestört ist.

Sehen wir hiervon ab, so ergeben sich für die Beurteilung des Minerals folgende Kriterien:

Wird das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats durch keinen Durchschnitt des Minerals und in keiner Lage desselben geändert, so ist dasselbe optisch isotrop, d. h. entweder amorph oder dem regulären System angehörig. Sind gleichzeitig geradlinige Begrenzungen oder durch Spaltrisse angedeutete normale Spaltungsrichtungen zu erkennen, so liegt der zweite Fall vor.

Wird das Gesichtsfeld des Polarisationsapparats geändert derart, daß bei Benutzung weißen Lichts in gewissen Lagen des Schliffstücks Interferenzfarben auftreten, die beim Uebergang von gekreuzten zu parallelen Hauptebenen des Apparats in die komplementären Farben übergehen, während in zwei bestimmten aufeinander senkrechten Lagen des Minerals das Gesichtsfeld ungeändert bleibt, so ist dasselbe doppelbrechend. Finden sich einzelne Schliffstücke, die das Gesichtsfeld nicht ändern, beim Neigen des Minerals oder im konvergenten Licht aber Aenderung zeigen, so handelt es sich um optisch einachsige Kristalle, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind.

Zur Erkennung sehr schwacher Doppelbrechung kann man sich der Superposition einer Gips- oder Glimmerplatte bedienen, welche im weißen Licht eine „empfindliche Farbe“ zeigt, d. h. eine Interferenzfarbe, welche schon bei sehr geringer Veränderung des Gangunterschieds, wie sie durch das schwach doppelbrechende Mineral hervorgerufen wird, eine starke Veränderung erfährt. Eine solche ist z. B. für parallele Hauptebenen das „Violett 1. Ordnung“, das durch eine geringe Verringerung des Gangunterschieds in Rot, durch eine geringe Vergrößerung desselben in Blau übergeht. Noch auffälliger werden die Veränderungen der Farbe bei Benutzung der Bravaisschen Doppelplatte, einer Kombination zweier Kristallblättchen, in denen die sich entsprechenden Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen. Die Farben der beiden Hälften erfahren hier bei Ueberlagerung einer anderen schwach doppelbrechenden Platte entgegengesetzte Veränderungen, so daß der Kontrast merklicher wird.

Die nächste Frage, die sich nach Entscheidung über die Doppelbrechung ergibt, bezieht sich auf die Zahl der optischen Achsen. Hierüber entscheidet im allgemeinen ohne weiteres die Benutzung konvergenten Lichts, wenn die Schliffe nötigenfalls noch um bestimmte Winkel geneigt oder gedreht werden. Bei Beobachtung des auftretenden Achsenbildes ist zu berücksichtigen, daß auch einachsige Kristalle in schiefer Lage ellipsenähnliche Farbenkurven zeigen, wobei aber niemals zwei Achsenpunkte auftreten werden. Andererseits können bei zweiachsigen Kristallen im Falle großen Achsenwinkels nicht immer gleichzeitig beide Achsenbilder übersehen werden; es erscheint aber dann im gekreuzten Apparat an Stelle des dunklen Kreuzes der optisch einachsigen Kristalle nur ein einziger dunkler Ast, der beim Drehen der Platte in eine Hyperbel übergeht, während bei optisch einachsigen Kristallen das Interferenzbild durch Drehung des Kristalls um die betreffende Visierrichtung nicht verändert wird. Auch Unsymmetrien in der Färbung der Kurven sind direkte Anzeichen eines zweiachsigen Kristalls.

Ist ein Kristall als optischeinachsig erkannt und treten seine Kanten oder Flächen in der 3- oder 6-Zahl auf und stehen niemals zwei angrenzende Kanten aufeinander senkrecht, sondern bilden sie stumpfe Winkel miteinander, so gehört der Kristall dem hexagonalen System an. An Stelle der Kantenwinkel können auch die Winkel etwa vorhandener Spaltrisse als Kriterium benutzt werden.

Treten die Kanten und Ecken in der 4- oder 8-Zahl auf und bilden die Kanten oder Spaltrichtungen rechte Winkel miteinander, so gehört der Kristall dem quadratischen System an.

Werden im parallelen Licht des Polarisationsapparats die Lagen der Hauptschwingungsrichtungen optisch-einachsiger Kristalle festgestellt[1]), so gehen sie immer einer vorkommenden Prismenkante parallel oder sie halbieren den Winkel zwischen zwei Pyramidenkanten. Es besteht „gerade Auslöschung“, und zwar sind beide Richtungen von der Wellenlänge des Lichts völlig unabhängig.

Zeigt ein als optischzweiachsig erkannter Kristall im parallelen Licht gerade Auslöschung, so gehört derselbe dem rhombischen (oder eventuell dem monoklinen) System an. Im ersteren fallen die drei optisch ausgezeichneten Richtungen für jede Wellenlänge mit den kristallographischen Achsen zusammen, so daß drei Zonen mit gerader Auslöschung vorhanden sind. Die optische Achsenebene ist entweder die Basis oder ein Pinakoid. Im konvergenten Licht zeigt eine senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittene oder direkt abgespaltene Platte das schwarze Achsenkreuz ohne Farbensäume oder die Hyperbeln und Lemniskaten mit symmetrischer Färbung in bezug auf die Normale zur Verbindungslinie der beiden Achsenpunkte; es besteht nur horizontale Dispersion.

Die monoklinen Kristalle besitzen eine einzige Symmetrieebene, in der zwei unter schiefen Winkeln gegeneinander geneigte Achsen liegen, und eine darauf senkrechte Achse, die zugleich eine optisch ausgezeichnete Richtung ist. Im parallelen Polarisationsapparat geht im allgemeinen keine der in einem Schliff zufällig vorhandenen Auslöschungsrichtungen einer Kristallkante parallel; es besteht also im allgemeinen „schiefe Auslöschung“; nur in der Zone der Symmetrieachse findet sich gerade Auslöschung. Außerdem hängen die optischen Richtungen (mit Ausnahme einer einzigen) von der Farbe des Lichtes ab, so daß der Winkel der schiefen Auslöschung sich mit der Farbe ändert, allerdings selten mehr als um etwa 2°. Besonders wichtig ist die Kenntnis der Orientierung der Schwingungsrichtungen in der Ebene des Klinopinakoids, weil hierin die Symmetrieebene liegt. Ist der Winkel, den die Hauptschwingungsrichtung für eine bestimmte Farbe mit einer Kristallachse einschließt,

[1]) Da sie im gekreuzten Apparat durch Beobachtung derjenigen Lagen des Kristalls ermittelt werden, in denen Dunkelheit im Apparat auftritt, so werden sie auch als „Auslöschungsrichtungen“ bezeichnet.

bekannt, so weiß man, daß die andere Hauptschwingungsrichtung in derselben Ebene darauf senkrecht steht und die dritte auf beiden normal ist. Weil die Winkel der Auslöschrichtungen gegen die kristallographischen Achsen für den Kristall charakteristisch sind, so hat Michel-Lévy für die am häufigsten gesteinsbildenden Mineralien die Auslöschungsschiefe auf den Hauptflächen tabellarisch zusammengestellt, so daß man mit Hilfe der Tabelle aus mehreren Messungen dieser Winkel den Kristall mit großer Wahrscheinlichkeit ermitteln kann. Ist das Klinopinakoid als Kristallfläche vorhanden oder durch Abspalten herstellbar und zeigt es im konvergenten weißen Licht keine Farbenringe, so ist es entweder parallel zur optischen Achsenebene oder nahe senkrecht zur zweiten Mittellinie. Im ersten Fall müssen die zu seiner Ebene senkrechten Pinakoide das Interferenzbild zweiachsiger Kristalle mit geneigter Dispersion zeigen, wenn sie zur ersten Mittellinie annähernd senkrecht sind. Steht die optische Achsenebene, wie im zweiten Fall, auf der Symmetrieebene senkrecht, so kann die erste Mittellinie entweder mit der Symmetrieachse zusammenfallen oder in der Symmetrieebene liegen, so daß die zweite Mittellinie in die Achse fällt. Im ersten Fall zeigt eine zur ersten Mittellinie geschnittene Platte gekreuzte Dispersion, im zweiten horizontale.

Für trikline Kristalle findet sich im allgemeinen im parallelen Licht keine Fläche, für welche gerade Auslöschung auftritt. Im konvergenten Licht tritt Dispersion aller optisch ausgezeichneten Richtungen auf.

Ist nach den vorstehend betrachteten Verfahren das Kristallsystem des untersuchten Minerals erkannt, so ermöglicht die Bestimmung des Charakters und der Stärke der Doppelbrechung eine weitere Spezifizierung. Das erstere wird in der früher erwähnten Art mit Hilfe eines Viertelwellenlängen-Glimmers erreicht (vgl. **B 3** d). Für die Stärke der Doppelbrechung gibt die Beobachtung der im parallelen Polarisationsapparat auftretenden Interferenzfarben einen ersten Anhalt, sofern man gleichzeitig die Dicke des untersuchten Schliffes kennt. Sind in einem Dünnschliff zahlreiche Durchschnitte von regellos orientierten Kristallen eines Minerals vorhanden, so sucht man diejenigen Durchschnitte auf, welche die höchste Interferenzfarbe zeigen und dividiert die dieser Farbe entsprechende Newtonsche Luftschichtdicke 2h durch die absolute Dicke des Kristallblättchens. Man erhält auf diese Weise die Differenz $n_\gamma - n_\alpha$ des größten und kleinsten Hauptbrechungsindex des betreffenden Minerals, dessen Kenntnis meist ein genügendes Erkennungsmerkmal des Minerals ist (vgl. **B 2** c). Ein sehr bequemes Hilfsmittel hierfür ist eine von Michel-Lévy (1888) entworfene Farbentafel, in welcher jeder einer beliebigen Kristalldicke zukommenden Interferenzfarbe direkt das in Betracht kommende Mineral beigeordnet ist. (Die Tafel findet sich auch in dem am Schlusse verzeichneten Werk von Rosenbusch und Wülfing Bd. 1, 1. Hälfte.)

Ein Mittel zur sicheren Erkennung der Ordnung der Interferenzfarbe, das gleichzeitig die Feststellung der Schwingungsrichtungen der schnelleren und langsameren Welle ermöglicht, besteht in der Kombination der zu untersuchenden Dünnschliffe mit einer schwach keilförmigen Platte, welche so auf den einen oder anderen der vorhandenen Kristallschnitte gelegt wird, daß die Schwingungsrichtungen in beiden zusammenfallen. Wird hierdurch die Ordnung der Interferenzfarben des Keils oder des Kristallblättchens gesteigert, so sind gleichwertige Schwingungsrichtungen einander parallel; wird die Interferenzfarbe erniedrigt, so stehen die gleichwertigen Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht. Im letzteren Fall wird sich bei geeigneter Keildicke immer eine bestimmte Stelle am Keil finden lassen, an welcher der Gangunterschied im Kristall gerade durch den entgegengesetzt gleichgroßen im Keil kompensiert wird, so daß im gekreuzten Apparat ein schwarzer Streifen erscheint. Läßt man den Keil seitlich über den Kristallschliff hinausragen, so zeigt er neben diesem in der Verlängerung des schwarzen Streifens gerade die Interferenzfarbe, welche der Schliff für sich allein aufweist, und es kann nunmehr am Keil deren Ordnung direkt aus der Anzahl der von seiner scharfen Kante her auftretenden Interferenzstreifen abgeleitet werden. Besonders vorteilhaft zur Messung des Gangunterschieds ist die als Babinetscher Kompensator bekannte Kombination zweier Quarzkeile (vgl. B 2 f). Ist der Gangunterschied hiermit in Wellenlängen gefunden, so erhält man die Differenz der für die optische Erscheinung maßgebenden Brechungsexponenten durch Multiplikaten des Gangunterschieds mit dem Quotienten aus mittlerer Wellenlänge des weißen Lichts (etwa 550 $\mu\mu$) und Dicke des Kristallschliffs.

Als wichtiges Charakteristikum optischzweiachsiger Kristalle ist noch der von den Binormalen eingeschlossene Winkel, der sogenannte optische Achsenwinkel anzusehen. Seine Bestimmung erfolgt im allgemeinen auf dem Umwege der direkten Messung des sogenannten „scheinbaren" oder „äußeren" Achsenwinkels, d. h. des infolge der Brechung des den Kristall verlassenden Lichts an der Grenze Kristall-äußeres Medium im allgemeinen vergrößerten Winkels der Binormalen. Infolge der vielfach sehr beträchtlichen Abhängigkeit des Binormalenwinkels von der Wellenlänge des Lichts (vgl. B 3 c; siehe auch E. A. Wülfing Neues Jahrb. f. Mineral. Bd. 12 1898 S. 343 405) gewinnt seine Bestimmung in homogenem Licht besondere Bedeutung.

E. Lumineszenz bei Kristallen.[1])

Außer durch hohe Temperatur kann die große Mehrzahl aller Substanzen auch bei gewöhnlicher Temperatur unter der Wirkung einer bestimmten Erregung zur Lichtemission veranlaßt werden. Es ist dies die Erscheinung der Lumineszenz, die je nach der Art der Erregung nach dem Vorschlag von E. Wiedemann meist die spezielle Bezeichnung als Photolumineszenz, Tribolumineszenz usw. erhält. Die gemeinsame Erscheinung jeder Lumineszenz besteht in

[1]) Ueber die Theorie der Lumineszenzerscheinungen siehe den Artikel „Lumineszenz".

bestimmter, meist diskontinuierlich über das Spektrum verteilter Wellenemission, die bei festen Körpern vielfach auf das sichtbare Gebiet beschränkt zu sein scheint, in manchen Fällen aber auch in das Ultrarot und Ultraviolett verfolgbar ist (vgl. P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15, 1904; Winkelmann u. Straubel, Wied. Ann. 59, 1896; W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34, 1911). Die Lage und die Anzahl dieser Emissionsbanden ist nach bisheriger Kenntnis ausschließlich bestimmt durch die spezielle Konstitution des lumineszierenden Körpers, und die Art der Erregung hat auf die Gesamtemission sehr wahrscheinlich nur insofern Einfluß, als durch sie mehr die einen oder die anderen der möglichen Emissionsbanden im Auftreten begünstigt werden.

Die weitestgehende Untersuchung hat bisher die Erscheinung der Photolumineszenz, die Erregung durch Licht, erfahren, die meist als Fluoreszenz und Phosphoreszenz bezeichnet wird, je nachdem die Lichtemission zeitlich mit der Dauer der Erregung zusammenfällt oder die Erregung merklich überdauert, ohne daß aber ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Phänomenen anzunehmen ist. Das Verständnis der Gesamterscheinung beruht auf der namentlich von Lenard durch ihre eingehende Analyse erbrachten Kenntnis, daß das Phosphoreszenzleuchten als das Resultat einer Bandenemission für jeden Einzelfall definiert ist durch die bestimmten, nur von der Konstitution des Körpers abhängenden Eigenschaften seiner einzelnen Banden. Das Leuchten jeder Bande setzt sich im allgemeinen aus zwei Prozessen zusammen, einem „Momentanprozeß", d. i. einem schnell an- und abklingenden Leuchten, und einem „Dauerprozeß", d. i. einer mit der Dauer und Intensität der Erregung asymptotisch anwachsenden Aufspeicherung dieser Erregung mit nachfolgendem allmählichen Abklingen nach Aufhören der Bestrahlung. Beide Prozesse besitzen eine bestimmte Erregungsverteilung, d. h. einen bestimmten Spektralbezirk, der sie erregen kann, so daß Licht außerhalb der entsprechenden Bezirke die betreffenden Prozesse nicht hervorzurufen vermag. Die vergleichende Untersuchung der Lumineszenz verschiedener Substanzen setzt daher die Verwendung einer das gesamte Spektralgebiet von Rot- bis Ultraviolett kontinuierlich umfassenden Lichtquelle voraus.

Der Zustand einer Bande ist außerdem wesentlich abhängig von der Temperatur des betreffenden Körpers. Diese ist vornehmlich von Einfluß auf den Dauerprozeß. Jede Bande besitzt einen gewissen, meist tief liegenden Temperaturbereich, in dem sie nur Momentanleuchten und kein Nachleuchten zeigt. Es findet aber während der Erregung eine Aufspeicherung von Energie statt, die im betreffenden Körper so lange erhalten bleibt, als derselbe sich in diesem sogenannten unteren Momentanzustand befindet. Wird der Körper dann erwärmt, so gelangt jede Bande bei einer bestimmten, für jede Bande aber verschiedenen Temperatur in den sogenannten „Dauerzustand", in dem die aufgespeicherte Energie intensiv ausgestrahlt wird. Findet in diesem Temperaturbereich Erregung des Körpers statt, so führt dies zu intensivem Aufleuchten seiner Banden mit nachfolgendem allmählichen Abklingen. Bei weiterer, meist erheblicher Steigerung der Temperatur tritt jede Bande schließlich in den „oberen Momentanzustand" ein, in dem eine Erregung des Dauerprozesses nicht mehr stattfindet und nur noch das nach Aufhören der Erregung sofort verschwindende Momentanleuchten besteht, das nach Ueberschreiten einer bestimmten oberen Temperaturgrenze ebenfalls unerregbar wird.

Das vielfach in der Literatur beschriebene Aufleuchten eines Körpers bei Erwärmung, das man mit der besonderen Bezeichnung als „Thermolumineszenz" belegte, ist nach aller Kenntnis zweifellos nicht etwa die Folge einer erregenden Wirkung der Wärme sondern lediglich die Folge der Ueberführung eines zuvor durch Licht erregten Phosphors vom unteren Momentanzustand in den Dauerzustand seiner Banden.

Für die Erregung durch Kathoden- oder Röntgenstrahlen sind nach den Untersuchungen von Lenard und Pauli jedenfalls dieselben inneren Vorgänge maßgebend wie bei der Photolumineszenz. Die Erscheinung der Tribolumineszenz, der Erregung beim Reiben oder Zerbrechen von Körpern, dürfte jedenfalls zum Teil auf Erregung durch elektrische Entladungen als Folge auftretender Piezoelektrizität, also wieder auf Photo- oder Kathodolumineszenz, zurückzuführen sein.

Die spezielle Untersuchung der Kristalle auf Lumineszenz führt zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die vielfach beobachtbare Lumineszenzerscheinung in den meisten Fällen, falls nicht äußerstes Ultraviolett benutzt wird, nicht auf die Bestandteile der den Kristall bildenden Substanz, sondern auf geringfügige Nebenbestandteile (Verunreinigungen oder fremde Einschlüsse) zurückführbar ist. Es folgt dies aus der Beobachtung, daß die Lumineszenz bei Kristallen gleicher chemischer Substanz von Exemplar zu Exemplar und namentlich auch mit dem Fundort wesentlich variieren kann. So kann z. B. Kalkspat rot, gelbweiß, blauweiß, Flußspat blau und

gelb, Diamant blau, grün, rosarot fluoreszieren. Lecoq de Boisbeaudran hat wohl als erster darauf hingewiesen, daß das starke rote Leuchten des Rubins auf Chromgehalt zurückzuführen sein dürfte; dem entspricht es, daß reines Aluminiumoxyd, das selbst kaum merklich fluoresziert, durch Chromzusatz die Lumineszenzeigenschaften des Rubins erlangt. Die vielfach rote Fluoreszenz der Kalkspate ist wohl auf Mangangehalt, die Lumineszenz der Flußspate auf einen Gehalt an seltenen Erden und wahrscheinlich von Blei zurückzuführen. Auch organische Substanzen können Ursache der Lumineszenz gewisser Kristalle sein. So lassen sich in gewissen Steinsalz-, Flußspat- und Kalkspatvorkommen Einschlüsse von Petroleum oder anderen organischen Substanzen, die beim Erhitzen des Kristalls verkohlen, nachweisen. Zur sicheren Identifizierung des wirksamen Bestandteils würde es jedenfalls an Stelle der direkten okularen Beobachtung der Gesamtemission, die meist angewandt worden ist, der spektralen Zerlegung des Lumineszenzlichts und eventuell der Feststellung seiner Temperatureigenschaften bedürfen. Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der Lumineszenz zahlreicher Mineralien hat kürzlich E. Engelhardt (Jena. Dissertation) veröffentlicht.

Der besondere Einfluß der Kristallstruktur auf das Lumineszenzphänomen macht sich in dem Auftreten polarisierter Fluoreszenz geltend. Das Fluoreszenzlicht tritt bei allen fluoreszierenden doppelbrechenden Kristallen mehr oder weniger vollkommen in einer bestimmten Schwingungsrichtung aus als eine Folge der Abhängigkeit der Intensität der nach verschiedenen Richtungen im Kristall stattfindenden Schwingungen der fluoreszierenden Zentren von der Richtung. Als ausgezeichnete Richtungen sind in optisch-einachsigen Kristallen diejenige der optischen Achse und der Normalen zur Achse vorherrschend, bei optisch-zweiachsigen Kristallen vielfach die Ebene der optischen Achsen und die Richtung der optischen Normalen.

Nach den eingehenden Beobachtungen von Sohncke erfolgen die Fluoreszenzschwingungen beispielsweise beim Kalkspat mit ihrer größten Komponente parallel der optischen Achse, und die Lumineszenz wird auch durch Schwingungen in dieser Richtung am stärksten erregt. Beim Apatit erfolgen die Fluoreszenzschwingungen merklich nur senkrecht zur optischen Achse; auch wird die Fluoreszenz am stärksten durch Schwingungen solcher Richtung erregt.

Im optisch-zweiachsigen Topas erfolgen die Fluoreszenzschwingungen nur in der Ebene der optischen Achsen; die Hauptkomponente ist parallel zur ersten Mittellinie. Im Arragonit ist immer diejenige Schwingungskomponente des Fluoreszenzlichtes am größten, die der Erregerschwingung parallel ist; am leichtesten treten aber die zur optischen Achsenebene senkrechten Komponenten auf. Ebenso verhält sich Rohrzucker. Im Gegensatz dazu scheint bei Weißbleierz die der erregenden Schwingung parallele Komponente des Fluoreszenzlichtes am schwächsten zu sein. Eine für alle Kristalle geltende einfache Gesetzmäßigkeit gibt sich hiernach nicht zu erkennen.

In manchen Fällen hängt nicht nur die Intensität sondern auch die Farbe des Fluoreszenzlichts von der Schwingungsrichtung im Kristall ab. Man kann dann von dichroitischer bzw. pleochroitischer Fluoreszenz sprechen. Diese Erscheinung tritt nicht nur bei pleochroitischen Kristallen auf, wo sie einfach die Folge der verschiedenen Absorption des Fluoreszenzlichts in den verschiedenen Richtungen wäre, sondern auch bei nicht pleochroitischen Kristallen. Ein Beispiel ist der Beryll; die zur optischen Achse senkrechten Fluoreszenzschwingungen sind blau, die parallelen rotviolett. Bei manchen Exemplaren kann es auch gerade umgekehrt sein. Beim Smaragd erscheinen die zwei Farben rot und blauviolett.

Literatur. ***Chr. Huygens***, *Traité de la lumière. Ostwalds Klassiker Nr. 20.* — ***Fresnel***, *Œuvres complètes.* — ***B. Biot***, *Traité de physique, 1816.* — ***Des Cloizeaux***, *Manuel de Minéralogie, 1862.* — ***Verdet-Exner***, *Wellentheorie des Lichts, 1881.* — ***E. Mallard***, *Traité de Cristallographie, 1884.* — ***Mascart***, *Traité d'optique, 1890.* — ***Th. Liebisch***, *Physikalische Kristallographie. Leipzig 1891.* — ***R. Brauns***, *Die optischen Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891.* — ***L. Fletcher***, *The optical indicatrix and the transmission of light in crystals. London 1892, Deutsch von H. Ambronn und W. König, 1893.* — ***Müller-Pouillet***, *Lehrbuch der Physik, 9. Aufl., Bd.* **2**. *Braunschweig 1897.* — ***E. Wölfing***, *Bericht über den gegenwärtigen Stand der Lehre von der Fresnelschen Wellenfläche, Bibl. math.,* **3**, *1902.* — ***A. Becker***, *Kristalloptik. Stuttgart 1903.* — ***Viola***, *Grundzüge der Kristallographie. Leipzig 1904.* — ***P. Groth***, *Physikalische Kristallographie, 4. Aufl. Leipzig 1905.* — ***H. Rosenbusch und E. A. Wülfing***, *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Bd.* **1**, *1. u. 2. Hälfte. Stuttgart 1905.* — ***P. Drude***, *Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. Leipzig 1906.* — ***F. Pockels***, *Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906.* — ***C. F. Naumann und F. Zirkel***, *Elemente der Mineralogie. 15. Aufl. Leipzig 1907.* — ***A. Winkelmann***, *Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd.* **6**. *Leipzig 1908.* — ***W. Voigt***, *Kristallphysik. Leipzig 1910.* — ***G. Linck***, *Grundriß der Kristallographie. 3. Auflage. Jena 1913.*

A. Becker.

Kristallstruktur.

Die äußere regelmäßige polyedrische Form der Kristalle ist nicht von den äußeren Kräften bedingt und muß deshalb ihre Ursache in der regelmäßigen Anordnung des den Kristall bildenden Stoffes haben. Die atomistische Theorie, die in unserer Zeit eine hohe Entwickelung erfahren hat, lehrt uns, daß alle Körper aus Molekülen bestehen. Um die Gesetze zu erklären, denen die äußere Form der Kristalle gehorcht — das Gesetz der rationalen Zahlen (Abschnitte) und das Gesetz der Symmetrie —, muß man annehmen, daß die den Kristall zusammensetzenden Moleküle regelmäßig angeordnet sind. Der Zweck der Theorien der Kristallstruktur besteht in der Auffindung der möglichen Arten dieser regelmäßigen Anordnung der den Kristall bildenden elementaren Teile. Die Anwendung dieser Theorien auf die konkreten Kristalle ist eine der Aufgaben der Kristallphysik.

Die erste wissenschaftliche Theorie der Kristallstruktur wurde von dem Begründer der Kristallographie René Just Haüy erbaut. Nach ihm sollen die Kristalle aus gleichen polyedrischen Elementarkörpern — Kristallmolekülen — bestehen, die in paralleler Lage dicht aneinander gestellt sind. Die Form dieser Moleküle wird durch die Spaltbarkeit ausgewiesen so, daß z. B. die Spaltbarkeit nach dem Würfel zu den würfelförmigen Molekülen führen soll. Ein solches Aggregat von Elementarkörpern kann äußerlich teils von den echten Ebenen, teils von den treppenartig gebildeten Flächen begrenzt werden, indem diese Flächen durch die Stufen von verschiedener Breite und Höhe sich unterscheiden können. Der Komplex solcher Begrenzungsflächen eines Polyeders gehorcht dem Gesetze der rationalen Abschnitte. Die Figur 1 stellt

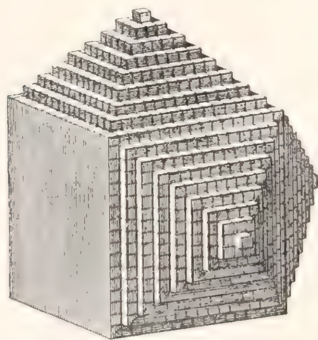


Fig. 1.

nach Haüy die Ableitung der Flächen eines Rhombendodekaeders aus einem System würfelförmiger Kristallmoleküle dar. Die Zurückführung der polyedrischen Form des Kristalls auf die polyedrische Form der Elementarteile desselben enthält eine gewisse Tautologie und die polyedrische Form der Elementarteile selbst ist eine unnotwendige und physikalisch unwahrscheinliche Hypothese. Die Theorie von Haüy wurde deshalb verlassen, und es war nur ein Schritt von ihr zu der Voraussetzung, daß die Mittelpunkte der Kristallmoleküle nach einem „Raumgitter" geordnet sind. Dieser Schritt wurde von M. L. Frankenheim und besonders von A. Bravais gemacht.

Die Raumgittertheorie stellt sich die Kristallelemente als gleich und parallelorientiert vor. Die Mittelpunkte der Moleküle fallen mit den „Knoten" des Raumgitters zusammen, und die Moleküle selbst brauchen sich nicht zu berühren. Ihre Form ist unbestimmt, das Molekül besitzt aber einen gewissen Grad von Symmetrie, so daß die Symmetrie des ganzen Kristalls sich aus der Symmetrie seines Raumgitters und der Symmetrie seiner Moleküle zusammensetzt. Die von A. Bravais gegebene Definition der regelmäßigen Anordnung der Elementarteile erwies sich aber als nicht erschöpfend; sie wurde von Chr. Wiener ergänzt und von L. Sohncke vollständig entwickelt. Nach Sohncke sind die Kristalle — unbegrenzt gedacht — regelmäßige Punktsysteme, d. h. solche, bei denen um jeden Massenpunkt herum die Anordnung der übrigen dieselbe ist, wie um jeden anderen Massenpunkt. In diesem Sinne ist ein Kristall ein endliches Stück eines unendlichen regelmäßigen Punktsystems. Ein solches Punktsystem kann durch eine Deckbewegung in sich selbst übergeführt werden, und die allgemeinste Art einer solchen Deckbewegung ist die Schraubenbewegung, d. h. eine Drehung kombiniert mit einer Schiebung längst der Drehungsachse. Sohncke kam zu 65 Arten der Punktsysteme. Die Figur 2 zeigt das Punktsystem N 46 von Sohncke, das eine

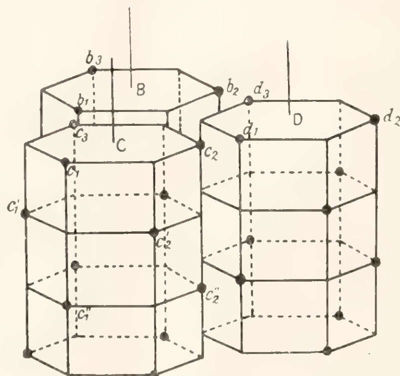


Fig. 2.

sechszählige Schraubenachse besitzt. Nach Sohncke sind alle Elemente eines Punktsystems identisch. Die Kristalle besitzen aber nicht nur gleiche Teile, sondern auch Teile, die sich zueinander spiegelbildlich verhalten. Solche Fälle hat Sohncke nicht berücksichtigt, und seine Theorie sollte in dieser Beziehung vervollständigt werden. Das wurde von A. Schönfließ, von E. von Fedorow und von W. Barlow getan, indem diese Forscher voraussetzten, daß die Kristallmoleküle nicht nur kongruent, sondern auch spiegelbildlich gleich sein können. Alle drei Forscher kamen zu dem gleichen Resultat, und es erwies sich, daß es 230 Fälle möglicher Anordnungen der Elementarteile in Kristallen gibt und daß alle diese Fälle den 32 Kristallgruppen entsprechen. Diese Theorien stehen eigentümlicherweise in einem engen Zusammenhange mit der Aufgabe der regelmäßigen Raumteilung, was besonders von E. von Fedorow berücksichtigt wurde. Seine Entwickelung der Kristallstruktur besteht darin, daß er den ganzen Raum in gleiche den Raum in einer parallelen Stellung erfüllende Polyeder — Paralleloeder — teilt, die weiter in gleiche, aber nicht einander parallele Polyeder — Stereoeder — teilbar sind, welche letzteren auch spiegelbildlich einander gleich sein können. Die entsprechenden Punkte der Stereoeder bilden ein Punktsystem. Die Figur 3 zeigt vier

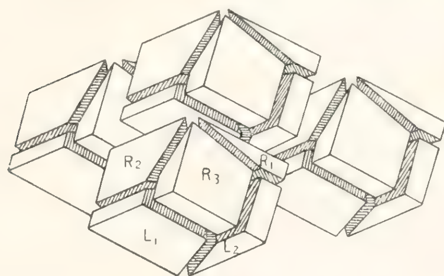


Fig. 3.

auseinander geschobene Paralleloeder von rhomboedrischer Form, die aus ebenfalls auseinander geschobenen Stereoedern bestehen.

Auf die oben erläuterte Weise wurde die Aufgabe über die Struktur der Kristalle geometrisch vollständig gelöst, die Anwendung aber dieser Theorien auf die reellen Fälle ist sehr durch die große Zahl der möglichen Strukturarten (230) erschwert. W. Barlow hat einen Versuch gemacht, in die Theorien der Kristallstruktur das Prinzip der dichtesten Packung der Moleküle einzuführen. Von diesem Standpunkte aus haben W. Barlow und Pope für viele Stoffe die wahrscheinliche Struktur angegeben und haben dabei nicht nur die kristallographischen Eigenschaften der Körper, sondern auch die chemische Valenzen der diese Körper bildenden chemischen Elemente, die für diese Zwecke durch Kugeln von verschiedener Größe dargestellt werden, berücksichtigt.

Bis in die neueste Zeit gab es kein direktes Mittel, die Struktur der Kristalle für jeden konkreten Fall festzustellen. Es gab nur die indirekte, neulich von E. von Fedorow weiter entwickelte statistische Methode von Bravais. Die Grundlage dieser Methode bildet das Gesetz von Bravais, nach dem die am dichtesten mit Molekülen besetzten Kristallflächen den Kristall am häufigsten begrenzen. Wenn z. B. die Moleküle nach den Ecken eines Elementarwürfels gelagert sind, so sind die Flächen des Würfels die dichtesten und für einen solchen Kristall ist der Würfel die häufigste Form; für die Struktur nach dem zentrierten Würfel (d. h. mit den Molekülen in den Ecken und im Mittelpunkte des Elementarwürfels) entspricht die Dodekaederfläche diesen Bedingungen, und für die Struktur nach dem Würfel mit den zentrierten Flächen (d. h. mit Molekülen in den Ecken und in den Mittelpunkten der Seiten des Elementarwürfels) — die Oktaederfläche. Im Jahre 1912 entdeckten M. v. Laue, W. Friedrich und P. Knipping, daß ein enges Bündel Röntgenstrahlen beim Durchgange durch einen Kristall in eine Anzahl getrennter schwächerer Bündel sich spaltet, die auf der photographischen Platte ein System von Flecken erzeugen. M. v. Laue hat diese Erscheinung vorausgesagt. Er hat sie als Diffraktion der Röntgenstrahlen im Raum-


Fig. 4.

gitter des Kristalls gedeutet und von diesem Standpunkte aus der Rechnung unterzogen. Die Röntgenstrahlen sollen dabei die kürzeste Wellenlänge besitzen, die bis jetzt überhaupt bekannt ist, nämlich von der Ordnung 10^{-9} cm. W. L. Bragg und G. Wulff haben unabhängig voneinander gezeigt, daß die Richtungen der von dem Kristalle gebeugten Strahlen der Reflexion des einfallenden Strahles an den Netzebenen des Raumgitters des Kristalls (den Systemen innerer paralleler mit Molekülen besetzter Ebenen im Kristall) entsprechen. Da mehrere reflektierende Ebenen sich nach gewissen gemeinsamen Geraden (Zonenachsen) schneiden, so erzeugen die reflektierten Strahlen auf der photographischen Platte die Flecken, die nach Ellipsen geordnet sind. Die Figur 4 stellt das von W. Friedrich und P. Knipping erhaltene Photogramm dar, indem sie den Röntgenstrahl senkrecht zur Würfelfläche des Kristalls von Zinkblende durchgehen ließen. Die Figur 5 zeigt nach G. Wulff die durch diese Flecken gehenden Ellipsen; auf der Figur 6 sind nach demselben Autor die Spuren derjenigen Netzebenen angegeben, an denen die Strahlen reflektiert werden. Die reflektierenden Ebenen gehen durch die gezeichneten Geraden und durch einen gemeinsamen Punkt, der unterhalb des Mittelpunktes der Zeichnung in der Entfernung liegt, die dem Abstande des Punktes 101 vom Zeichnungsmittelpunkte gleich ist.

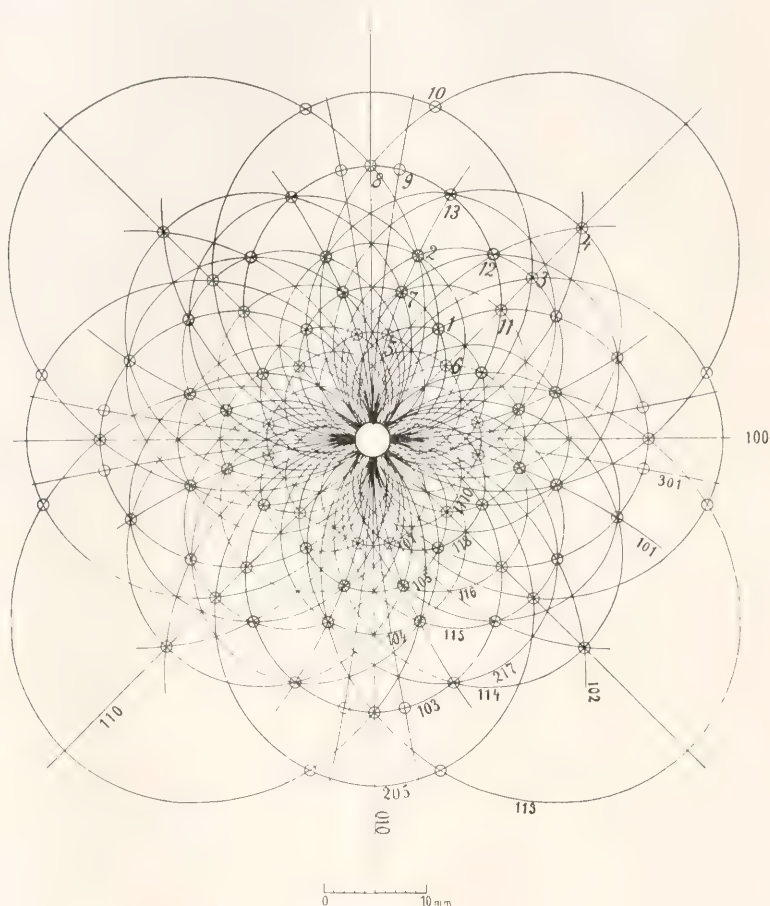


Fig. 5.

W. H. Bragg hat auch direkt die Reflexion der Röntgenstrahlen an den äußeren Kristallflächen und an Spaltflächen beobachtet und das reflektierte Strahlenbündel, anstatt es zu photographieren, durch seine ionisierende Wirkung auf Gase beobachtet, was viel rascher zum Ziele führt. W. L. Bragg und ebenso G. Wulff haben auch gezeigt, daß ein Röntgenstrahl von der Wellenlänge λ nur bei solchem Einfallswinkel δ gespiegelt werden kann, für welchen die Bedingung besteht

$$2d \cos \delta = m\lambda,$$

wo d der Abstand zweier benachbarter paralleler Netzebenen des Raumgitters ist und m eine ganze Zahl bedeutet. Wenn wir m der Reihe nach gleich 1, 2, 3 ... setzen, so bekommen wir für eine und dieselbe Kristallfläche, d. h. für ein und dasselbe d eine Reihe von Winkeln δ, die den verschiedenen „Ordnungen" der Reflexion entsprechen. W. H. Bragg und W. L. Bragg und unabhängig von ihnen H. G. J. Moseley und G. G. Darwin haben gefunden, daß die Antikathode einer Röntgenröhre ein Röntgenstrahlenspektrum aussendet, das aus hellem Grunde besteht, auf dem einzelne, viel hellere Linien hervortreten. Indem wir auf verschiedenen Kristallflächen den Einfallswinkel δ für eine dieser hellen Linien bestimmen, können wir aus diesen Beobachtungen einen Schluß über die relative molekulare Dichtigkeit dieser Flächen ziehen, da für ein und dasselbe λ die Größe $\cos\delta$ dem Abstande d der Netzebenen umgekehrt proportional ist und dieser Abstand seinerseits umgekehrt proportional der Dichte der Moleküle in der Netzebene ist. Alle Kristalle, die von W. H. und W. L. Bragg bis jetzt untersucht worden sind, zeigen die Strukturen, die aus dem Würfel mit den zentrierten Flächen abgeleitet werden können, diese Struktur aber ist die dichteste. Die Figur 7 stellt nach W. L. Bragg die Struktur des Steinsalzes dar. Die schwarzen Punkte bezeichnen die Atome des Natriums und die weißen diejenigen des Chlors. Der Abstand AB ist gleich 2.8×10^{-8} cm.

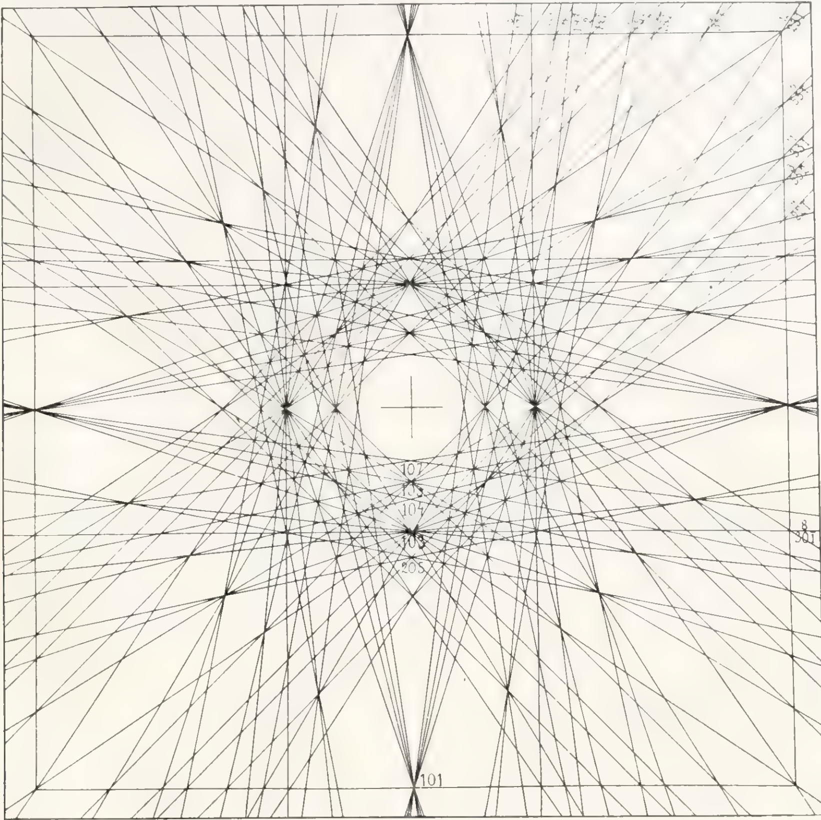


Fig. 6.

Sehr interessant ist die von W. H. Bragg

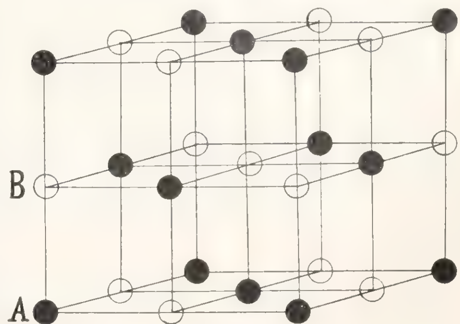


Fig. 7.

und W. L. Bragg festgestellte Struktur des Diamantes. Da sie auf der Oktaederfläche des Diamanten die Reflexion von der 1., 3., 4. und 5. Ordnung beobachtet haben, so schlossen sie, daß der Abstand der der Oktaederfläche parallelen Netzebenen sich periodisch ändert und zwar in solchem Ver-

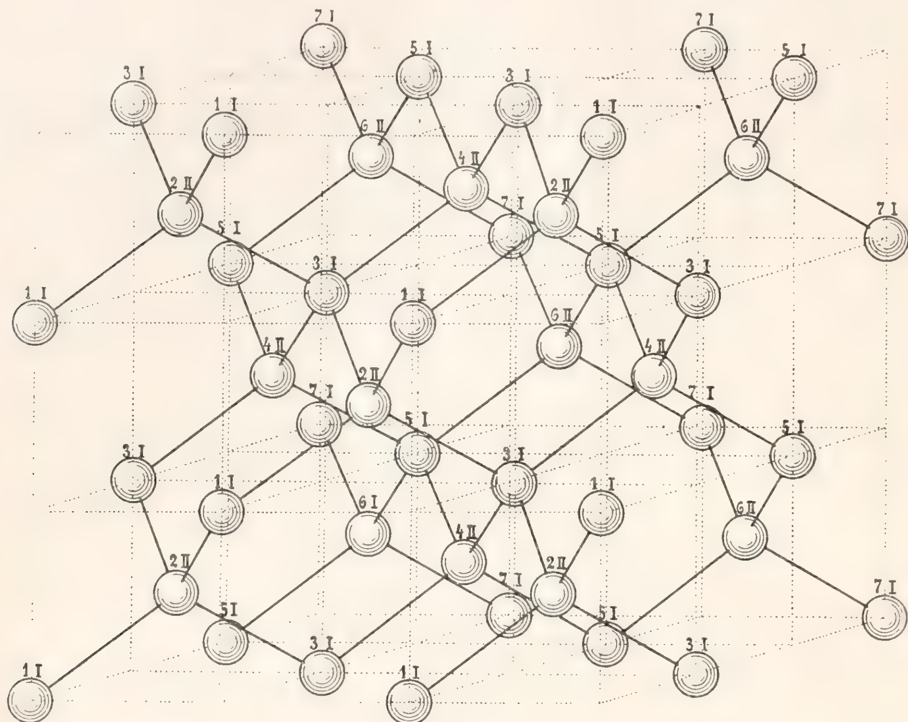


Fig. 8.

hältnisse, daß das Spektrum 2. Ordnung durch die Interferenz vernichtet wird. Diesem Schlusse entsprechend haben sie dem Diamanten die Struktur zugeschrieben, die auf der Figur 8 dargestellt ist. Die Kohlenstoffatome sind durch Kugeln dargestellt, die zwei Systeme bilden, jedes nach dem Würfel mit den zentrierten Flächen. Diese Systeme sind mit den Ziffern I und II bezeichnet. Die Ziffern 1, 2 . . . bedeuten die vertikalen Ebenen, in denen der Reihe nach, von vorne gerechnet, die Atome liegen. Diese Ebenen gehen durch die Ecken und durch die Mittelpunkte der Elementarwürfel. Die die Kugeln verbindenden Geraden fallen mit den Diagonalen dieser Würfel zusammen und bilden miteinander lauter gleiche stumpfe Winkel. Durch diese Geraden sind die Kohlenstoffatome zu Ringen von sechs Atomen verbunden.

Literatur. ***R. J. Haüy,*** *Traité de cristallographie. Paris 1822.* — ***M. L. Frankenheim,*** *Die Lehre von der Kohäsion. Breslau 1835.* — ***A. Bravais,*** *Études cristallographiques. Paris 1866.* — ***L. Sohncke,*** *Entwickelung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig 1879.* — ***A. Schönfliess,*** *Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.* — ***E. von Fedorow,*** *Elemente der Lehre von den Figuren (russisch), Ausz. Zeitschr. f. Krist. u. Min.,* **17**, *1890.* — ***Derselbe,*** *Theorie der Kristallstruktur, ebenda,* **21**, *1893;* **24**, *1895;* **25**, *1896;* **36**, *1902;* **37**, *1903;* **40**, *1905.* — ***W. Barlow,*** *Geometrische Untersuchung über eine mechanische Ursache der Homogenität der Struktur und der Symmetrie mit besonderer Anwendung auf Kristallisation und chemische Verbindung, Z. krist. Min.,* **29**, *1898.* — ***W. Barlow and W. J. Pope,*** *A development of the atomic Theory which correlates chemical and cristalline structure and leads to a demonstration of the natur of valency, Journ. of the chem. Soc. London 1906.* — ***Lord Kelvin,*** *The molecular tactics of a crystal. Oxford 1894.* — ***W. Barlow und H. A. Miers,*** *The structure of crystals. Rep. Brit. Ass. 1901.* — ***W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue,*** *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, Sitzungsber. der K. Bayer. Akad., 1912.* — ***M. v. Laue,*** *Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, ebenda, 1912.* — ***G. Wulff,*** *Ueber die Kristallröntgenogramme, Physik. Zeit., 1913.* — ***W. L. Bragg,*** *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, Proc. of the cambr. phil. Soc., 1913.* — ***W. H. Bragg and W. L. Bragg,*** *The Reflection of X-rays by cristals, Roy. Soc. Proc., 1913.* — ***Dieselben,*** *The Structure of*

the diamond, ibid., 1913. — ***W. L. Bragg,*** *The Structure of some crystals, ibid., 1913.* — ***H. G. J. Moseley and C. G. Darwin,*** *The reflection of the X-Rays, Phil. Mag. 1913.*

G. Wulff.

Küchenmeister
Friedrich.

Geboren am 22. Januar 1821 in Buchheim bei Lausigk, gestorben am 13. April 1890 in Dresden. Er studierte von 1840 an in Leipzig und Prag und ließ sich 1846 in Zittau als Arzt nieder, von wo er 1859 nach Dresden übersiedelte. Sein Hauptinteresse haben die Eingeweidewürmer (besonders Bandwürmer und Trichinen) erweckt, zu deren Kenntnis in anatomischer und entwickelungsgeschichtlicher Hinsicht er Grundlegendes beigetragen hat. Er charakterisierte zum ersten Male die verschiedenen großen menschlichen Bandwürmer und entdeckte 1853 das Männchen der Krätzmilbe. Er beschäftigte sich auch mit der Wirksamkeit der Wurmmittel und fand im besonderen 1850 die tödliche Wirkung des Perubalsams auf die Krätzmilbe heraus. Seine bedeutendsten Schriften sind: Versuche über die Metamorphose der Finnen und Bandwürmer (Zittau 1853). Entdeckung über die Umwandlung der sechshakigen Brut gewisser Bandwürmer und Blasenwürmer (Ebenda 1853). Ueber Cestoden im allgemeinen und die des Menschen insbesondere (Ebenda 1853). Die in und an dem Körper des lebenden Menschen vorkommenden Parasiten (mit 14 Tafeln. Leipzig 1855 bis 1856. 2. Aufl. mit Zürn 1878 bis 1879).

Verdient hat sich Küchenmeister ferner um die Feuerbestattung gemacht, für die er eine Reihe von Schriften verfaßt hat. Nach seinem Tode wurde mit einer biographischen Einleitung herausgegeben: Die Totenbestattungen der Bibel und die Feuerbestattung (Stuttgart 1893). Er ist einer der Hauptbegründer des Krematoriums in Gotha gewesen.

W. Harms.

Kühne
Willi.

1837 bis 1900. Er war seit 1871 Ordinarius der Physiologie und Direktor des Physiologischen Instituts in Heidelberg. Er wurde in Hamburg geboren, studierte an verschiedenen Universitäten, wurde 1856 zum Dr. phil., 1862 zum Dr. med. honoris causa promoviert. Seit 1861 war er chemischer Assistent am Pathologischen Institut in Berlin, 1868 bis 1871 ordentlicher Professor der Physiologie in Amsterdam. Er beschäftigte sich bereits als Student mit physiologischen Forschungen, so 1856 und 1858 mit Untersuchungen über Zuckerbildung und Zuckerausscheidung, mit künstlicher Diabetes bei Fröschen und veröffentlichte Arbeiten über alte und neue Zuckerproben, Kenntnis des Icterus, Metamorphose der Bernsteinsäure im Organismus, usw. Dann wandte sich Kühne seinen so berühmt gewordenen Studien zur allgemeinen Physiologie der Nerven und Muskeln zu: chemische Reizung, selbständige Reizbarkeit der Muskelfaser, Endigung der Nerven in den Muskeln, doppelseitiges Lösungsvermögen der motorischen Nervenfaser gerinnbare Substanz des Muskels, direkte und indirekte Reizung des Muskels u. a. Abhandlungen, die er in seinem Werk Untersuchungen über Protoplasma und Kontraktibilität zusammenfaßte. Dazu gesellen sich seine Arbeiten auf dem Gebiet der Ernährung und des Stoffwechsels, so die über das Sekret der Bauchspeicheldrüse, über Eiweißverdauung, Fermente, Albumosen und Peptone u. a.; ferner über die Einwirkung von Gasen auf das Blut, Nachweis von Hämoglobin, Ozon, Chemie der Geschwülste, Arbeiten zur Physiologie des Gesichtssinnes über elektrische Vorgänge im Sehorgan u. a. Selbständig erschien ein Lehrbuch der physiologischen Chemie. Außerdem erschienen von Kühne in 4 Bänden Untersuchungen aus dem Physiologischen Institut zu Heidelberg (Heidelberg 1877/82).

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Pagel.*

J. Pagel.

Kunckel
Johann.

Das Leben dieses merkwürdigen Mannes ist reich an Lücken. Er ist um 1630 in Rendsburg geboren, nach unstetem Herumziehen an den Höfen verschiedener Fürsten, der Herzöge von Lauenburg, des Kurfürsten Johann Georg von Sachsen, des Großen Kurfürsten von Brandenburg, endlich des Königs Karl XI. von Schweden, deren „Alchimist und Kammerdiener" er war, im Jahre 1703 in Livland, nach anderen Angaben 1702 in Stockholm gestorben. Kunckel ist als ein Förderer der praktisch-chemischen Kenntnisse seiner Zeit hoch einzuschätzen. Anerkannt sind seine Verdienste um die Herstellung des Rubinglases; auch die nähere Bekanntschaft mit den Balduinschen Leuchtsteinen verdankt man ihm. Die von ihm beanspruchte Wiederentdeckung des Phosphors, den zuerst der Hamburger Alchimist Brand aufgefunden hatte, kommt Kunckel nach dem Zeugnis von Leibniz nicht zu. Er hat in vielen Fragen durch seinen Kampf gegen blinden Autoritätsglauben aufklärend gewirkt. Seine Hauptschriften, deutsch geschrieben, sind in dem Werke Laboratorium chymicum lange nach seinem Tode 1796 veröffentlicht worden. Eine wichtige Quelle für Kunckels Leistungen ist eine Abhandlung von H. Peters im Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften Band IV Seite 178ff.

E. v. Meyer.

Kützing
Friedrich Traugott

geboren am 8. Dezember 1807 in Ritteburg bei Artern. Er wurde Pharmazeut und war lange in verschiedenen Apotheken der Provinz Sachsen, Thüringens usw. als Gehilfe tätig. 1834 bereiste er im Auftrage der Berliner Akademie auf Verwendung Humboldts mehrere Monate Dalmatien und Italien und wurde nach seiner Rückkehr Lehrer der Naturwissenschaften an der Realschule in Nordhausen. 1837 ernannte ihn die Universität Gießen zum Dr. phil. h. caus. Er starb in Nordhausen am 9. September 1893. Er hat sich durch umfassende floristische und systematische Forschungen über Algen ausgezeichnet. Seine Hauptwerke sind die „Phycologia generalis" (Leipzig 1843, mit 80 lithogr. Tafeln), die „Species Algarum" (Leipzig 1849) und die „Tabulae phycologicae" (Nordhausen 1845 bis 1870, 20 Bde. mit 2000 Tafeln). In diesen Werken und in kleineren Monographien schuf er eine groß angelegte Basis für die Kenntnis dieser bis dahin ziemlich vernachlässigten Organismen. Dieses Verdienst kann auch durch den Umstand, daß er sich wiederholt als Anhänger der Urzeugung und Umwandlung der Arten ineinander bekannt, nicht gemindert werden.

W. Ruhland.

C. Patz'sche Buchdruckerei Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.